

SÉRIE A n° 1933

N° D'ORDRE :

1090

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

G. LEJEUNE

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'OXYDABILITÉ DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenu le 7 ^{AVRIL} 1927 devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN. *Président.*

A. JOB }
C. MARIE } *Examineurs.*

PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A n° 1933

N° D'ORDRE :

1090

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

G. LEJEUNE

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'OXYDABILITÉ DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1927 devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN. . . . *Président.*

A. JOB }
C. MARIE } *Examineurs.*

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1927

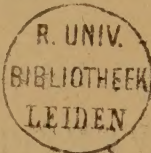
Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires P. APPELL, M. MOLLIARD.

Prof. honoraires {
P. PUISEUX.
V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESQUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
G. SAGNAC.



Professeurs . . .

Emile PICARD . . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS . . . Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT . . . Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET . . . Electrotechnique générale.
F. WALLERANT . . . Minéralogie
H. ANDOYER . . . Astronomie.
P. PAINLEVÉ . . . Mécanique analytique et mécanique céleste.
E. HAUG . . . Géologie.
Gabriel BERTRAND . . . Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE . . . Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY . . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ . . . Chimie appliquée.
G. URBAIN . . . Chimie minérale.
Emile BOREL . . . Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS . . . Aviation
Jean FERRIN . . . Chimie physique
Rémy PERRIER . . . Zoologie (Enseignement P. C. N.)
H. ABRAHAM . . . Physique.
M. MOLLIARD . . . Physiologie végétale.
E. CARTAN . . . Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE . . . Physiologie générale.
E. VESSIOT . . . Théorie des groupes et calcul des variations.
A. COTTON . . . Physique générale.
J. DRACH . . . Application de l'analyse à la géométrie
Charles FABRY . . . Physique
Charles PÉREZ . . . Zoologie.
Léon BERTRAND . . . Géologie appliquée et géologie régionale.
R. LESPIEAU . . . Théories chimiques.
E. RABAUD . . . Biologie expérimentale.
P. PORTIER . . . Physiologie comparée.
E. BLAISE . . . Chimie organique.
P. A. DANGEARD . . . Botanique.
P. MONTEL . . . Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT . . . Anatomie et histologie comparées.
O. DUROSCQ . . . Biologie maritime.
G. JULIA . . . Mathématiques générales.
A. JOB . . . Chimie générale
A. MAILHE . . . Etude des combustibles.
L. LUTAUD . . . Géographie physique.
Eugène BLOCH . . . Physique théorique et physique céleste.

E. HÉROUARD . . . Zoologie.
E. PÉCHARD . . . Chimie (Enseignement P. C. N.)
V. AUGER . . . Chimie analytique.
M. GUICHARD . . . Chimie minérale.
A. GUILLET . . . Physique.
C. MAUGUIN . . . Minéralogie.
L. BLARINGHEM . . . Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . . . Pétrographie.
A. DEREIMS . . . Géologie.
R. DONGIER . . . Physique du globe.
A. DENJOY . . . Calcul différentiel et intégral.
H. BÉNARD . . . Physique (P. C. N.).

Secrétaire . . Daniel TOMBECK.

A MONSIEUR CAMILLE CHABRIÉ

Professeur à la Faculté des Sciences
Commandeur de la Légion d'Honneur

Respectueux hommages.

A MA GRAND'MÈRE

A MES PARENTS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'OXYDABILITÉ DES SUBSTANCES ORGANIQUES

INTRODUCTION

L'étude de l'oxydation de diverses fonctions (alcools, aldéhydes, cétones), faite depuis longtemps, a été reprise récemment ⁽¹⁾ mais les auteurs ne se sont préoccupés que d'une chose : la caractérisation des produits formés au cours de cette réaction. Cette méthode d'étude leur a permis de fixer par différentes équations le processus du phénomène mais il est un point qu'ils ont laissé entièrement de côté. L'oxydation d'une substance organique n'est pas instantanée, elle se produit avec une vitesse finie, déterminée par les circonstances expérimentales.

La détermination de cette vitesse d'oxydation permet de définir ce que j'appellerai ici l'*oxydabilité d'une substance organique* en ce sens qu'elle mesure cette propriété d'une substance d'être, suivant les circonstances, plus ou moins sensible à l'action des oxydants. Il m'a semblé qu'il y avait intérêt à développer nos connaissances à ce sujet. Mon but a donc été de chercher à mettre en évidence la réaction qui détermine la vitesse apparente d'oxydation d'une substance organique et de fixer l'importance des différents facteurs au moyen desquels nous pouvons agir sur cette vitesse d'oxydation.

Ce qui augmente la difficulté de cette recherche, comme le montre un travail récent de J. Holluta ⁽²⁾ sur l'oxydation de l'aldéhyde formique par le permanganate et le manganate, c'est l'autocatalyse de la réaction par les produits de décomposition des corps réagissants, j'ai donc été conduit à préciser les conditions qui permettent d'éliminer cette influence.

La première partie de ce travail comprend l'étude de l'oxydabilité de différentes fonctions simples (alcools, aldéhydes, cétones), de la variation de l'oxydabilité en fonction de la nature de l'oxydant, de la température, de l'acidité pour un corps et enfin, pour des conditions expérimentales déterminées, la variation de l'oxydabilité dans une série organique.

Cette étude a été effectuée par une méthode chimique mais il est des cas en

⁽¹⁾ EVANS, *J. Am. chem. Soc.*, **41**, 1267 et 1383, 1919.

⁽²⁾ J. HOLLUTA, *Zeit. f. phys. chem.*, **101**, 34 ; **102**, 32 ; **106**, 324.

cette dernière ne peut s'appliquer si la réaction est trop rapide, ou si la concentration des réactifs est trop faible. J'ai par suite cherché à remplacer la méthode de mesure chimique par une méthode électrométrique, c'est ce qui forme la seconde partie de ce travail.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de chimie physique et d'électrochimie de l'Institut de chimie appliquée.

Je prie Monsieur Marie chef de travaux à la Sorbonne d'agréer l'expression de ma gratitude pour les encouragements et les conseils qu'il a bien voulu me donner pendant l'exécution de ces expériences.

Je tiens aussi à remercier Monsieur le professeur Job ainsi que Messieurs Wurmser et Audubert dont les critiques avisées et bienveillantes m'ont permis d'améliorer ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

I. — CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET MÉTHODE DE DOSAGE

On sait depuis longtemps que la puissance d'un oxydant dépend énormément de l'acidité ou de l'alcalinité de la solution. L'acide chromique n'est oxydant qu'en milieu acide. Pour le permanganate, son pouvoir oxydant croît avec l'alcalinité. En général la destruction de la matière organique et de l'oxydant amène des changements dans l'acidité et par suite la vitesse avec laquelle le système évolue dépend de facteurs qui ne peuvent être déterminés exactement.

Pour faciliter l'interprétation du phénomène en réduisant le nombre des facteurs d'action, je me suis imposé les conditions suivantes : non seulement travailler à température constante mais aussi employer une dilution suffisante pour diminuer l'effet perturbateur dû aux produits finaux d'oxydation et surtout ce qui m'a paru une condition essentielle travailler avec une acidité constante ou pour employer d'autres termes maintenir constant le pH de la solution au moyen de solutions tampons appropriées.

Dans ce but j'ai opéré sur des solutions diluées des réactifs, en général centième moléculaire pour diminuer l'influence des produits d'oxydation. En milieu acide, j'ai ajouté au bichromate et au permanganate $\frac{M}{100}$, de l'acide sulfurique en quantité telle que sa concentration soit moléculaire, cet excès d'acide permet d'avoir une acidité relativement constante.

En milieu alcalin, j'ai ajouté au permanganate des solutions d'alcalinité telle qu'il y ait passage direct au bioxyde de manganèse sans que le stade du manganate soit visible, ce qui aurait compliqué le problème. Les solutions qui m'ont donné satisfaction sont des solutions moléculaires de carbonate ou de bicarbonate de potasse de pH respectifs 11,8 et 8,3, le mélange de ces deux corps permettant d'obtenir des pH intermédiaires.

La méthode opératoire est la suivante :

Dans un thermostat, chauffé au gaz dont la température, au moyen d'un régulateur à toluène, est maintenue à 25° ou 35° à $\frac{1}{10}$ de degré près, on place une fiole contenant 100 cm^3 du mélange de la solution tampon et de l'oxydant. Dans cette

solution la concentration du produit tampon est moléculaire, celle de l'oxydant centième moléculaire. Lorsque la solution a pris la température, on lui ajoute 1 cm³ d'une solution du produit organique de titre tel que dans le mélange final la concentration de ce produit ait la valeur désirée, généralement centième moléculaire. On agite violemment pour rendre la solution homogène.

Pour suivre le cours de la réaction, on détermine la concentration restante d'oxydant à un instant donné en analysant une prise d'essai de 2 cm³. La prise d'essai est versée dans une fiole contenant une quantité suffisante d'iodure de potassium en présence d'un excès d'acide sulfurique. L'iode mis en liberté est titré en retour avec de l'hyposulfite $\frac{M}{200}$.

Pour le dosage de l'acide chromique la quantité d'hyposulfite nécessaire pour décolorer la solution d'iode est proportionnelle à la quantité présente d'oxydant. Il n'en est pas de même pour le permanganate. Une substance organique ne réduit le permanganate que jusqu'au stade bioxyde alors que ce dernier en présence d'iodure de potassium en milieu acide est réduit en stade manganeux. On a :



et



Le pouvoir oxydant du permanganate vis-à-vis des substances organiques ne correspond donc pas à 5 I mais à 3 I car la réduction ne va que jusqu'à MnO₂. Pour avoir le nombre de cm³ d'hyposulfite correspondant à l'oxygène utile il faudra retrancher les $\frac{2}{5}$ du nombre de cm³ d'hypo nécessaire au titrage initial du permanganate. Le nombre de cm³ d'hyposulfite ainsi corrigé est alors proportionnel à la quantité d'oxygène pouvant oxyder la substance organique.

Les produits organiques employés pour cette étude sont des produits purs du commerce qui ont été redistillés, j'indiquerai pour chacun d'eux la température d'ébullition de l'échantillon.

II. — OXYDATION DES ALCOOLS PRIMAIRES

a) **Etude de l'ordre de la réaction.** — Pour fixer l'ordre de la réaction qui détermine la vitesse d'oxydation apparente des alcools primaires, j'ai effectué une série d'expériences sur l'alcool éthylique. Dans les tableaux suivants on trouve dans la première colonne le temps en minutes ; dans la deuxième, le nombre de cm³ d'hyposulfite corrigé ainsi qu'il a été dit précédemment ; dans la troisième se trouve soit la constante de vitesse calculée pour une réaction monomoléculaire (K mono) suivant la formule $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$, soit pour les cas plus compliqués la valeur de la vitesse instantanée d'oxydation $\left(\frac{dx}{dt}\right)$, c'est-à-dire la quantité de substance détruite dans l'intervalle de temps existant entre deux mesures.

ALCOOL : E = 78°

1^{re} Série d'expériences à 25°

Oxydation en milieu alcalin

Solution oxydante : $\text{MnO}^+\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^+\text{K}^2 \cdot \text{M}$ pH = 11,8

TABLEAU I			TABLEAU II			TABLEAU III		
Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$			Concentration de l'alcool $\frac{2\text{M}}{100}$			Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{10}$		
t	$(a - x)$	k (mono)	t	$(a - x)$	k (mono)	t	$(a - x)$	k (mono)
0	11,05	—	0	11,1	—	0	11,6	—
11	10,1	0,0035	10	9,7	0,0060	5	9,5	0,018
21	9,55	0,0022	20	8,8	0,0042	10	7,8	0,017
32	9,05	0,0023	30	7,9	0,0044	20	5,5	0,016
45	8,45	0,0022	45	6,7	0,0045	30	3,8	0,016
55	8,05	0,0022	60	5,8	0,00445	40	2,4	0,017
75	7,2	0,0022	75	4,9	0,0045	50	1,7	0,018
90	6,5	0,00235	90	4,6	0,00405	k moyen		0,017
120	5,95	0,0021	105	3,8	0,00425			
150	5,15	0,0021	k moyen		0,0043			
k moyen		0,0022						

Solution oxydante : $\text{MnO}^+\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{SO}^+\text{H}^2 \cdot \text{M}$

Oxydation en milieu acide

TABLEAU IV			TABLEAU V		
Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$			Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$		
Température : 15°			Température : 15°		
<i>t</i>	(<i>a</i> — <i>x</i>)	$\frac{dx}{dt}$	<i>t</i>	(<i>a</i> — <i>x</i>)	$\frac{dx}{dt}$
0	15,5	—	0	11	—
6	14,4	0,20	2	10,3	0,35
11	12,5	0,39	4	9	0,65
16	10,8	0,34	7	6,3	0,90
21	9,1	0,34	10	4,2	0,70
26	8,8 (?)	—	15	2,1	0,40
31	7,7	0,14	20	1,4	0,14
36	6,9	0,16	$\frac{dx}{dt}$ max		0,90
$\frac{dx}{dt}$ max		0,40			

1^o Ordre de la réaction en milieu alcalin. — La vitesse de la réaction

peut se représenter par une équation de la forme :

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1^m c_2^n$$

c_1 et c_2 représentant les concentrations présentes de permanganate et d'alcool, m et n le nombre de molécules de chaque espèce prenant part à la réaction. L'ordre de la réaction est alors : $m + n$.

Détermination de m . — Si la réaction s'effectue en présence d'un excès d'alcool, on peut considérer que la concentration de ce dernier reste constante au cours de la réaction. L'équation précédente s'écrit alors :

$$-\frac{dc}{dt} = (kc_2^n)c_1^m,$$

la quantité entre parenthèses représentant une constante. L'ordre de la réaction est par suite déterminé par la valeur de m . Les tableaux II et III comprennent des expériences qui remplissent la condition indiquée.

En appliquant aux chiffres obtenus les formules classiques, relatives aux réactions des divers ordres, on constate que la formule des réactions monomoléculaires s'applique bien aux erreurs d'expérience près. La constante, en effet, est fixe à $\frac{1}{20}$ près et le titrage ne permet pas une précision supérieure pour les premières mesures. On peut donc conclure $m = 1$. Une seule molécule de permanganate intervient dans la réaction (1).

Détermination de n . — Il suffit d'appliquer aux expériences I, II, III, la méthode de discrimination d'Ostwald, la concentration du permanganate étant la même dans tous les cas. Si nous appelons K' et K'' les valeurs obtenues expérimentalement pour K , lorsque la concentration du permanganate c_1 reste constante, alors que la concentration c_2 de l'alcool varie et prend les valeurs c_2' et c_2'' nous avons :

$$K' = k(c_2')^n$$

$$K'' = k(c_2'')^n.$$

Du rapport de ces deux égalités on tire la valeur de n :

$$n = \frac{\log \frac{c_2'}{c_2''}}{\log \frac{K'}{K''}}.$$

En remplaçant dans cette formule les lettres par leurs valeurs tirées des tableaux I, II, III, on obtient pour n les valeurs suivantes 0,90, 0,97, 0,86. Ces chiffres très voisins de 1 permettent de conclure $n = 1$. Une seule molécule d'alcool intervient dans la réaction (1).

L'ordre de la réaction (1) déterminé par cette méthode est : $m + n = 2$ donc la réaction pour des concentrations moléculaires égales de permanganate et d'alcool doit être bimoléculaire.

Or ces conditions de concentration sont réalisées dans le tableau I et la réaction est encore rigoureusement monomoléculaire. Il y a donc une contradiction apparente entre ce calcul théorique et la réalité. Ceci tient à ce que pour déterminer l'ordre de la réaction, nous avons supposé *a priori* que la vitesse de réaction apparente dépendait à la fois de l'alcool et du permanganate, mais il est possible que la réaction d'oxydation ne soit pas seule en jeu dans le phénomène étudié et qu'il existe plusieurs réactions consécutives. On sait que, dans ce cas, c'est la réaction la plus lente qui détermine la vitesse de réaction apparente.

Nous sommes alors conduits à dire : tout se passe comme si la réaction d'oxydation proprement dite était très rapide et, alors, une réaction monomoléculaire beaucoup plus lente, se rapportant à une seule des espèces chimiques en présence, impose sa vitesse au système évoluant.

Cette réaction ne peut être le fait du permanganate, puisque dans des conditions identiques, l'oxydation d'une substance organique non saturée, s'effectue d'une manière instantanée. Il faut donc la rapporter à l'alcool, cette hypothèse étant renforcée par le fait que la vitesse varie proportionnellement à la concentration présente de l'alcool.

2^o *Ordre de la réaction en milieu acide.* — Dans ce cas le phénomène observé paraît plus complexe. On ne peut appliquer aucune des formules classiques pour les différents ordres de réaction. La réaction observée évolue plus vite qu'une réaction monomoléculaire. De plus si on détermine la vitesse d'oxydation instantanée $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ on constate qu'elle croît, passé par un maximum, diminue.

Un tel résultat a déjà été observé dans des réactions chimiques et la seule interprétation que l'on puisse en donner, c'est qu'il existe une série de réactions consécutives évoluant simultanément.

Ici, encore, il semble que le permanganate ne doit pas entrer en ligne de compte, car il oxyde très rapidement dans les mêmes conditions une substance organique non saturée.

b) *Etude de l'oxydabilité des alcools.* — La détermination de l'ordre de la réaction nous a montré en milieu alcalin une réaction monomoléculaire dépendant de l'alcool, en milieu acide une série de réactions consécutives dépendant aussi de l'alcool. Dans le but de comparer ces vitesses de réaction apparente, c'est-à-dire l'oxydabilité des différents alcools et d'étudier l'influence des facteurs, température, acidité, nature de l'oxydant, j'ai effectué les expériences suivantes :

ALCOOL ÉTHYLIQUE

Solution oxydante :
 $\text{MnO}^+\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^+\text{K}^+ . \text{M}$

TABLEAU VI
 Température : 35°.
 Concentration de l'alcool : $\frac{\text{M}}{100}$

t	$(a - x)$	R (mono)
0	10,9	—
10	9,9	0,0042
20	9,1	0,0039
30	8,25	0,00405
40	7,65	0,00385
50	6,95	0,00395
60	6,4	0,00385
75	5,5	0,0039
115	4,35	0,0035
130	4,1	0,0033
150	3,8	0,0035
k moyen.....		0,0037

Solution oxydante : $\text{MnO}^+\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^+\text{KH} . \text{M}$

TABLEAU VII
 Température : 25°.
 Concentration de l'alcool : $\frac{\text{M}}{100}$

t	$(a - x)$	R (mono)
0	11,6	—
20	11,3	0,00055
40	11,	0,00057
60	10,6	0,00065
80	10,2	0,00068
110	9,7	0,00071
140	9,5	0,00063
170	8,9	0,00066
200	8,65	0,00064
k moyen.....		0,00063

TABLEAU VIII
 Température : 35°.
 Concentration de l'alcool : $\frac{\text{M}}{100}$

t	$(a - x)$	R (mono)
0	11,5	—
10	11,25	0,00096
20	11,05	0,00088
30	10,85	0,000845
50	10,45	0,00083
65	10,15	0,000845
80	9,85	0,00086
105	9,55	0,00080
120	9,25	0,00079
150	8,7	0,00080
k moyen.....		0,00084

Solution oxydante : $\text{Cr}^+\text{O}^+\text{K}^+ \frac{\text{M}}{100} + \text{SO}^+\text{H}^+ . \text{M}$

TABLEAU IX
 Concentration de l'alcool : $\frac{\text{M}}{100}$
 Température : 15°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	24,6	—
15	24,2	0,026
30	23,4	0,052
45	22,9	0,033
60	22,4	0,033
90	21,3	0,030
120	20,1	0,040
145	19,2	0,033
$\frac{dx}{dt}$ max.....		0,033

TABLEAU X
 Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$
 Température : 25°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	23,9	—
10	23,3	0,06
20	22,7	0,06
30	22,2	0,05
45	21,3	0,06
60	20,4	0,06
75	19,5	0,06
90	18,5	0,06
105	17,8	0,045
120	17,2	0,045
212	13,8	
1115	9,8	
1440	8,8	
$\frac{dx}{dt}$ max.....		0,06

ALCOOL MÉTHYLIQUE : E = 65°

Oxydation en milieu alcalin

Solution oxydante : $\text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^3\text{K}^2 . \text{M}$

TABLEAU I

Concentration de l'alcool : $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 25°

T	(a — x)	k (mono)
0	10,85	—
10	10,6	0,00090
20	10,35	0,00105
30	10,15	0,00110
40	10,05	0,00085
60	9,65	0,00082
80	9,55	0,00069
100	9,25	0,00070
120	9	0,00068
140	8,65	0,00070
160	8,35	0,00070
k moyen		0,00080

TABLEAU II

Concentration de l'alcool : $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 35°

t	(a — x)	k (mono)
0	10,6	—
10	10,1	0,0021
21	9,5	0,0023
30	9,1	0,0022
40	8,7	0,0021
50	8,25	0,0022
60	7,9	0,0021
70	7,5	0,00215
90	7	0,0020
105	6,65	0,00195
120	6,3	0,0019
k moyen		0,0021

Solution oxydante : $\text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^3\text{KH} . \text{M}$

TABLEAU III

Concentration de l'alcool : $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 25°

t	(a — x)	k (mono)
0	11,7	—
180	11,5	0,000077
1 110	9,7	0,000071
1 525	8,9	0,000076
2 700	7,5	0,000064
k moyen		0,000072

TABLEAU IV

Concentration de l'alcool : $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 35°

t	(a — x)	k (mono)
0	11,7	—
275	11,1	0,000075
465	10,5	0,000100
1 425	8,5	0,000097
k moyen		0,000090

Oxydation en milieu acide

(L'oxydation par l'acide chromique, trop lente, n'a pas été effectuée, seule l'oxydation par le permanganate a été étudiée).

Solution oxydante : $\text{MnO} \cdot \text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{SO}^4\text{H}^2 \cdot \text{M}$

TABLEAU I

Concentration de l'alcool : $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 15°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	14,2	—
15	13,9	0,020
30	13,5	0,026
45	13,1	0,026
60	12,8	0,020
75	12,4	0,026
100	11,9	0,020
120	11,4	0,020
$\frac{dx}{dt} \text{ max.}$		0,026

TABLEAU II

Concentration de l'alcool : $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 25°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	10,9	—
30	9	0,063
45	8,1	0,060
60	7,2	0,060
75	6,4	0,053
90	5,7	0,047
105	5,1	0,040
120	4,8	0,020
340	1,3	0,015
$\frac{dx}{dt} \text{ max.}$		0,063

ALCOOL PROPYLIQUE : E = 79°

Oxydation en milieu alcalin

Solution oxydante : $\text{MnO} \cdot \text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^3\text{K}^2 \cdot \text{M}$

TABLEAU I

Concentration de l'alcool : $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 25°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	11	—
20	9,9	0,0023
40	9,1	0,00205
65	8,1	0,0022
80	7,5	0,0021
120	6,3	0,0020
300	3,6	0,0018
$k \text{ moyen.}$		0,0021

TABLEAU II

Concentration de l'alcool : $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 35°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	10,8	—
10	9,5	0,0056
20	8,5	0,0052
30	7,55	0,0052
40	6,9	0,0049
50	6,3	0,00465
60	5,5	0,0049
70	5,05	0,0047
100	3,85	0,0045
$k \text{ moyen.}$		0,0050

Solution oxydante : $\text{MnO}^+\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^+\text{KH} \cdot \text{M}$

TABLEAU III

Concentration de l'alcool : $\frac{400}{\text{M}}$

Température 25°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	11,55	—
20	11	0,00100
40	10,6	0,00090
60	10,2	0,00090
80	9,9	0,00085
120	9,3	0,00080
150	9	0,00075
k moyen		0,00085

TABLEAU IV

Concentration de l'alcool : $\frac{\text{M}}{100}$

Température 35°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	11,5	—
10	11,35	0,00050
20	11,0	0,00095
30	10,75	0,00098
40	10,5	0,00099
50	10,25	0,00101
60	10,1	0,00093
100	9,3	0,00093
120	8,95	0,00090
150	8,4	0,00090
k moyen		0,00095

Oxydation en milieu acide

Solution oxydante : $\text{MnO}^+\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{SO}^+\text{H}^2 \cdot \text{M}$

TABLEAU I

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 15°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	15	—
5	13,8	0,24
10	11,2	0,51
15	9,1	0,42
20	7,6	0,40
25	6,7	0,18
30	6,6	0,04
$\frac{dx}{dt}$ max.		0,51

TABLEAU II

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 15°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	10,9	—
2	9,5	0,70
4	7,4	0,95
6	6,5	0,95
8	4,1	0,70
10	3,2	0,45
12	2,5	0,35
15	1,9	0,30
18	1,4	0,25
21	1	0,20
25	0,65	0,16
$\frac{dx}{dt}$ max.		0,95

Solution oxydante : $\text{Cr}^7\text{O}^5\text{K}^2 \frac{\text{M}}{100} + \text{SO}^4\text{H}^2 . \text{M}$

TABLEAU III

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 15°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	24,7	—
15	23,6	0,060
30	23,1	0,033
45	22,9	0,033
60	21,9	0,040
75	21,4	0,033
90	20,7	0,040
110	20,2	0,025
130	19,4	0,040
$\frac{dx}{dt} \text{ max.}$		0,035

TABLEAU IV

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 25

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	23,3	0,07
10	22,6	0,07
20	22	0,06
30	21,2	0,08
40	20,4	0,08
50	19,6	0,08
60	18,8	0,08
70	18,1	0,07
85	17,1	0,06
110	15,6	0,06
255	10	—
$\frac{dx}{dt} \text{ max.}$		0,08

ALCOOL BUTYLIQUE E = 117°

Oxydation en milieu alcalin

Solution oxydante : $\text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^3\text{K}^2 . \text{M}$

TABLEAU I

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 25°

t	$(a - x)$	$(k \text{ mono})$
0	11,2	—
15	10,5	0,00185
30	9,85	0,00187
45	9,45	0,00165
60	8,8	0,00175
80	8,3	0,00172
100	7,8	0,00157
127	7	0,00161
147	6,1	0,00179
$k \text{ moyen} \dots\dots\dots$		0,00170

TABLEAU II

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 35°

t	$(a - x)$	$(k \text{ mono})$
0	11,3	—
10	10,6	0,0028
20	9,9	0,0029
30	9,3	0,0028
40	8,75	0,0028
50	8,25	0,0027
60	7,85	0,0026
75	7,25	0,0026
90	6,6	0,0026
120	5,9	0,0023
$k \text{ moyen} \dots\dots\dots$		0,0026

Solution oxydante : $\text{MnO} \cdot \text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^3\text{KH} \cdot \text{M}$

TABLEAU III

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 25°

t	$(a - x)$	$(k \text{ mono})$
0	11,6	—
15	11,3	0,00073
30	11	0,00076
45	10,85	0,00064
60	10,6	0,00065
80	10,3	0,00064
100	10	0,00065
120	9,7	0,00065
140	9,5	0,00062
190	7,7	0,00061
$k \text{ moyen} \dots \dots \dots$		0,00065

TABLEAU IV

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 35°

t	$(a - x)$	$(k \text{ mono})$
0	11,65	—
13	11,25	0,00107
30	10,85	0,00103
43	10,55	0,00100
60	10,10	0,00104
75	9,65	0,00108
90	9,4	0,00103
120	8,75	0,00103
140	8,45	0,00100
290	6,15	0,00096
$k \text{ moyen} \dots \dots \dots$		0,00100

Oxydation en milieu acide

Solution oxydante : $\text{MnO} \cdot \text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^3\text{K}^2 \cdot \text{M}$

TABLEAU I

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 15°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	14,9	—
5	13,4	0,30
10	11,2	0,44
15	9,1	0,42
20	7,8	0,26
25	7,1	0,14
30	6,3	0,14
$\frac{dx}{dt} \text{ max} \dots \dots \dots$		0,44

TABLEAU II

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 25°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	14,3	—
2	13,5	0,4
4	11,7	0,9
6	10,1	0,8
8	9,1	0,5
10	—	—
12	7,3	0,45
14	6,9	0,20
$\frac{dx}{dt} \text{ max} \dots \dots \dots$		0,90

Solution oxydante : $\text{Cr}^{2+}\text{O}^{7-}\text{K}^2 \frac{\text{M}}{100} + \text{SO}^4\text{H}^2 \cdot \text{M}$

TABLEAU III

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 25°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	24,2	—
10	23,1	0,09
20	22,1	0,10
30	21,1	0,10
40	20,2	0,09
50	19,2	0,10
60	18,4	0,08
70	17,6	0,08
80	16,9	0,07
90	16,3	0,06
105	15,4	0,06
175	12,5	—
$\frac{dx}{dt} \text{ max} \dots\dots\dots$		0,10

TABLEAU VI

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 15°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	24	—
15	22,9	0,073
30	22,1	0,050
50	21,2	0,045
70	20,2	0,050
90	19,1	0,050
120	17,4	0,050
150	16,3	0,040
175	15,4	0,030
$\frac{dx}{dt} \text{ max} \dots\dots\dots$		0,050

ALCOOL AMYLIQUE NORMAL

C'est le dernier terme que l'on puisse étudier dans la série, car la solubilité des termes supérieurs est encore diminuée par la présence d'une grosse quantité de sels alcalins. Pour cet alcool, seule l'oxydation en milieu alcalin a été effectuée.

Solution oxydante : $\text{MnO}^+\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^3\text{K}^2 \cdot \text{M}$

TABLEAU I

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 25°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	11	—
20	1,1	0,00185
45	9,3	0,0016
60	9	0,00145
90	8,1	0,00150
120	7,5	0,00140
$k \text{ moyen} \dots\dots\dots$		0,00155

TABLEAU II

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$

Température : 35°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	10,5	—
10	9,9	0,0026
20	9,4	0,0024
30	8,75	0,0026
40	8,1	0,00275
60	7,5	0,0024
135	5,3	0,0023
$k \text{ moyen} \dots\dots\dots$		0,0025

Solution oxydante : $\text{MnO} \cdot \text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^3\text{KH} \cdot \text{M}$

TABLEAU III

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$
Température : 25°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	11,4	—
20	10,8	0,0012
45	10,1	0,0012
60	9,8	0,0011
90	9,1	0,0011
120	8,4	0,0012
k moyen.....		0,00115

TABLEAU IV

Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$
Température : 35°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	11,6	—
20	10,7	0,0018
40	9,8	0,0018
60	9,1	0,00175
130	7,1	0,00175
k moyen.....		0,0018

1) Oxydabilité en milieu alcalin. — La comparaison des différents alcools s'effectue facilement au moyen des constantes K de la réaction monomoléculaire observée. Elles sont réunies dans le tableau suivant :

	$\text{CO}^3\text{K}^2(\text{pH} = 11,8)$		$\text{CO}^3\text{KH}(\text{pH} = 8,3)$	
	25°	35°	25°	35°
Alcool méthylique.....	0,00030	0,0021	0,000072	0,00009
» éthylique.....	0,0022	0,0037	0,00063	0,00084
» propylique.....	0,0020	0,0050	0,00085	0,00095
» butylique.....	0,0017	0,0027	0,00065	0,00100
» amylique.....	0,00155	0,0025	0,00115	0,00180

La variation des constantes, est à première vue assez irrégulière, néanmoins comme on pouvait s'y attendre, l'alcool méthylique se différencie nettement des autres alcools. Pour ceux-ci, au fur et à mesure que l'on avance dans la série, les constantes de vitesse semblent diminuer en présence de carbonate pH (11,8) alors qu'elles croissent en présence de bicarbonate (pH 8,3).

Si, à partir de ces constantes, nous déterminons le coefficient de température de ces réactions monomoléculaires pour une élévation de température de 10° nous obtenons pour le rapport $\frac{K_{35^\circ}}{K_{25^\circ}}$ les valeurs suivantes :

	$\text{CO}^3\text{K}^2(\text{PH} = 11,8)$	$\text{CO}^3\text{KH}(\text{PH} = 8,3)$
Alcool méthylique.....	2,8	1,35
» éthylique.....	1,65	1,35
» propylique.....	2,47	1,17
» butylique.....	1,64	1,60
» amylique.....	1,58	1,56

La variation, quand on avance dans la série des alcools, est assez irrégulière mais on peut voir qu'en présence de carbonate (pH 11,8) le coefficient de température est toujours plus grand qu'en présence de bicarbonate (pH 8,3) mais la grandeur de cet écart diminue quand on avance dans la série des alcools.

Nous pouvons aussi déterminer l'influence du milieu sur la réaction, c'est-à-dire le rapport $\frac{KCO^3K^2}{KCO^3KH}$. Cette influence peut provenir soit de l'action des ions OH^- car elle croît avec le pH de la solution, soit de l'action des sels présents CO^3K^2 ou CO^3KH . La suite des expériences conduit à supposer surtout une action des ions OH^- . Le tableau suivant :

	25°	35°
Alcool méthylique.....	10	20
» éthylique.....	3,3	4,45
» propylique.....	2,3	5
» butylique.....	2,5	2,6
» amylique.....	1,37	1,39

montre que cette action croît avec la température mais s'atténue quand on avance dans la série des alcools.

II) **Oxydabilité en milieu acide.** — La comparaison de l'oxydabilité des alcools en milieu acide est plus arbitraire par suite de la complexité du phénomène. Dans ce cas, j'ai pris pour mesure de l'oxydabilité la valeur maxima de $\frac{dx}{dt}$ au cours de la réaction ce qui donne le tableau suivant.

	MnO ⁴ K		Cr ⁷ O ⁷ K ²	
	15°	25°	15°	25°
Alcool méthylique.....	0,026	0,063	—	—
» éthylique.....	0,40	0,90	0,033	0,06
» propylique.....	0,51	0,95	0,035	0,08
» butylique.....	0,44	0,90	0,050	0,010

Le coefficient de température, comme le montre le tableau ci-dessous varie très peu :

	MnO ⁴ K	Cr ⁷ O ⁷ K ²
Alcool méthylique.....	2,4	—
» éthylique.....	2,3	1,85
» propylique.....	1,8	2,1
» butylique.....	2	2

L'acidité des solutions oxydantes étant la même on peut voir l'influence de la

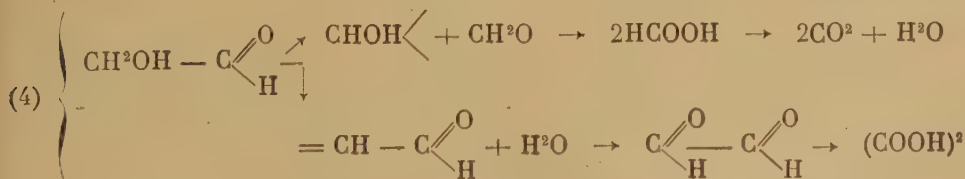
$$\text{nature de l'oxydant} \quad \frac{\frac{dx}{dt}_{\max} (\text{MnO}^+\text{K})}{\frac{dx}{dt}_{\max} (\text{Cr}^+\text{O}^2\text{K}^2)}$$

	15°	25°
Alcool éthylique.....	12	15
» propylique.....	12	14
» butylique.....	9	9

Cette influence croît à peine avec la température et diminue quand on avance dans la série des alcools. En présence de permanganate l'oxydation est bien plus rapide qu'en présence d'acide chromique.

c) **Interprétation théorique du phénomène.** — Il était intéressant, après avoir montré le mécanisme réglant l'oxydabilité des alcools, de rechercher quelle était la réaction qui détermine la vitesse apparente d'oxydation. Nous discuterons le cas de l'alcool éthylique.

L'étude des produits d'oxydation de cet alcool par le permanganate en milieu alcalin a été effectuée assez récemment en 1919 par M. L. Evans ⁽¹⁾. Cet auteur s'appuie sur les travaux antérieurs, principalement sur ceux de Nef et Denis. Il admet, avec ces derniers, le processus suivant :



⁽¹⁾ M. L. EVANS. *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1267, 1385, 1919.

Ces équations expliquent l'existence, dans le résidu d'oxydation de l'alcool en milieu alcalin, d'acide acétique, d'acide carbonique et d'acide oxalique.

Des expériences effectuées sur l'aldéhyde acétique montrent qu'à la température ordinaire les stades 3) et 4) s'effectuent presque instantanément, et il est raisonnable d'admettre qu'il en est de même pour le stade 2) car, en général, les corps non saturés réagissent presque instantanément avec le permanganate en milieu alcalin. Cette réaction étant même une réaction de différenciation entre les corps saturés et les corps non saturés.

Il ne reste donc à envisager que le stade 1) passage de l'alcool à une forme directement oxydable. L'existence de l'alcool sous deux formes en équilibre, l'une inerte, l'autre directement oxydable permet d'expliquer le phénomène observé en milieu alcalin. La réaction d'oxydation étant supposée très rapide on ne peut la mettre en évidence et ce que l'on mesure effectivement c'est la vitesse avec laquelle l'alcool passe de la forme inerte à la forme directement oxydable. La réaction s'effectue suivant une loi monomoléculaire.

Cette explication ne s'applique plus pour le phénomène observé en milieu acide où l'on constate l'existence de plusieurs réactions consécutives. Ici encore il faut supposer une réaction d'oxydation très rapide qui ne peut s'apercevoir. Il m'a semblé que l'on pouvait interpréter ces résultats en supposant l'existence d'un complexe intermédiaire entre l'alcool inerte et l'alcool directement oxydable, ce complexe comportant une association avec le solvant ou avec un de ses ions, cette hypothèse étant calquée sur la théorie moderne de la catalyse donnée par Lewis ⁽¹⁾.

Nous aurons alors les équations :



Supposons que l'un de ces équilibres (I) se rétablisse très rapidement, on ne pourra mettre son existence en évidence. On observera seulement l'équilibre II. La loi du phénomène correspondra à une réaction monomoléculaire ce que l'on observe en milieu alcalin.

Si au contraire ces deux équilibres se rétablissent avec des vitesses finies, du même ordre de grandeur, ils se superposeront au cours de l'oxydation de la substance organique et produiront l'anomalie observée en milieu acide, le passage par un maximum de la vitesse d'oxydation.

REMARQUE. — L'existence d'un équilibre entre deux formes de l'alcool, l'une inerte, l'autre directement oxydable conduit à penser qu'il peut y avoir une relation entre l'oxydation chimique et l'oxydation électrochimique. On peut supposer en effet un rapport entre cet état oxydable de l'alcool dont nous venons de montrer l'existence et le pouvoir dépolarisant (abaissement de la tension anodique) que possèdent les alcools vis-à-vis d'une anode dans une réac-

⁽¹⁾ Cet auteur dans l'hydrolyse du saccharose par les acides suppose la formation d'un complexe intermédiaire entre l'eau, le sucre et les ions H^+ .

tion électrochimique. Le pouvoir dépolarisant dépendrait alors de la faculté, plus ou moins accentuée, de passage de la forme inerte à la forme directement oxydable. L'étude de la dépolarisation a été effectuée par différents auteurs, en particulier par Dony Hénault⁽¹⁾, en 1900 et les expériences citées dans ce mémoire semblent s'accorder avec nos résultats : cet auteur trouve en effet une dépolarisation plus faible avec l'alcool méthylique qu'avec l'alcool éthylique et j'ai montré précédemment que celui-la passait plus difficilement à un état directement oxydable.

J'ai donc repris ces expériences pour vérifier ce fait avec plusieurs alcools, j'ai constaté que le phénomène ne présentait pas une intensité constante, l'importance de la dépolarisation dépend énormément du platinage de l'électrode et surtout du temps. Pour une électrode fraîchement platinée, à partir d'une concentration donnée au-dessous de laquelle le phénomène est irrégulier, la dépolarisation n'est plus influencée ni par la nature, ni par la concentration de l'alcool. Elle dépend uniquement de l'électrode.

Une telle étude ne permet donc pas de montrer une analogie entre l'oxydation chimique et l'oxydation électrochimique.

III. — ÉTUDE DE L'OXYDATION DES ALDÉHYDES EN MILIEU ACIDE

a) **Etude de l'ordre de la réaction.** — Des expériences effectuées en présence de permanganate n'ont pas permis de mesurer la vitesse d'oxydation avec précision. A 45°, aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin, l'oxydation totale s'effectue en quelques minutes. De ce fait les mesures sont entachées d'erreurs qui ne permettent pas l'étude du phénomène, il semble donc que l'aldéhyde soit directement oxydable et la réaction d'oxydation est très rapide.

Par contre en présence d'acide chromique, en milieu très acide, la réaction s'effectue assez lentement. Il y a simplement passage de l'aldéhyde à l'acide, ce dernier n'étant pas oxydable dans les conditions expérimentales employées.

La réaction peut se représenter par une équation de la forme suivante :



Il n'est point nécessaire de faire intervenir l'acidité, puisque celle-ci reste sensiblement constante, les réactifs (aldéhyde et acide chromique) étant diluées $\frac{\text{M}}{100}$ vis-à-vis de la concentration présente de SO_4H^2 (M).

Cette réaction est quadrimoléculaire, ce que j'ai pu vérifier de la manière suivante : deux expériences préliminaires où l'aldéhyde et l'acide chromique étaient à une même concentration ($\frac{\text{M}}{100}$ dans un cas, $\frac{\text{M}}{200}$ dans l'autre) m'ont

(1) Dony Hénault : *Zeits f. Elektr.*, 44, 533, 1900.

permis de calculer l'ordre de la réaction par la formule de Van't Hoff ⁽¹⁾. J'ai trouvé par cette méthode 3,70 valeur plus proche de 4 que de 3 ce qui confirme l'hypothèse précédente.

b) **Etude de l'oxydabilité.** — La détermination de la constante dans les conditions précédentes (concentrations moléculaires égales des réactifs) est assez compliquée, il faut intégrer l'équation différentielle :

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)(a-3x)^3.$$

Si, au contraire, nous mettons 3 molécules d'aldéhyde pour une d'acide chromique il semble que l'on puisse écrire :



L'équation de réaction apparente correspondrait alors à une réaction bimoléculaire. C'est ce que j'ai constaté expérimentalement dans les expériences suivantes :

ALDÉHYDE ÉTHYLIQUE $\frac{3M}{100}$ (E = 20°)

Solution oxydante : $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2 \frac{M}{100}$ $\text{SO}^4\text{H}^2.M$

TABLEAU I
Température : 25°

t	$(a-x)$	k (2° ordre)
0	23,4	—
5	20,3	0,0276
10	17,8	0,0297
20	14,8	0,0280
30	12,5	0,0282
40	10,9	0,0280
52	9,4	0,0280
60	8,6	0,0281
75	7,4	0,0283
90	6,5	0,0283
k moyen		0,0282

TABLEAU II
Température : 15°

t	$(a-x)$	k (2° ordre)
0	23,4	—
10	20	0,0170
20	17,3	0,0176
30	15,5	0,0170
45	13,1	0,0174
60	11,5	0,0172
90	9,2	0,0171
k moyen		0,0172

(1) Soit t_1 et t_2 les temps au bout desquels une fraction φ de la substance est transformée pour des concentrations initiales a_1 et a_2 , on peut montrer que l'ordre n de la réaction est donné par la formule :

$$n = 1 + \frac{\log \frac{t_1}{t_2}}{\log \frac{a_2}{a_1}}$$

ALDÉHYDE PROPIONIQUE $\frac{3M}{100}$ (E = 50°)Solution oxydante : $\text{Cr}^{2+}\text{O}^{7-}\text{K}^2 \frac{M}{100} \text{SO}^4\text{H}^2 \cdot M$

TABLEAU I

Température : 25°

t	$(a - x)$	k (2° ordre)
0	20,1	—
10	15,8	0,0272
20	12,9	0,0278
30	11	0,0276
40	9,5	0,0271
52	8,4	0,0264
65	7,4	0,0267
80	6,4	0,0267
105	5,35	0,0270
k moyen		0,0270

TABLEAU II

Température : 15°

t	$(a - x)$	k (2° ordre)
0	19,8	—
5	18,4	0,0144
10	17,3	0,0148
15	16,2	0,0143
20	15,4	0,0142
25	14,6	0,0136
35	13,4	0,0136
45	12,5	0,0130
60	11,2	0,0130
k moyen		0,0140

ALDÉHYDE BUTYLIQUE : $\frac{3M}{100}$ (E = 75°)Solution oxydante : $\text{Cr}^{2+}\text{O}^{7-}\text{K}^2 \frac{M}{100} \text{SO}^4\text{H}^2 \cdot M$

TABLEAU I

Température : 25°

t	$(a - x)$	k (2° ordre)
0	22,9	—
5	19,35	0,0380
10	16,8	0,0362
20	13	0,0380
30	10,7	0,0380
40	8,9	0,0393
50	7,6	0,0400
60	6,6	0,0410
70	5,9	0,0430
k moyen		0,0390

TABLEAU II

Température : 15°

t	$(a - x)$	k (2° ordre)
0	23,6	—
15	17,2	0,0247
30	13,7	0,0241
45	11,1	0,0250
60	9,35	0,0240
80	7,7	0,0257
100	6,4	0,0260
k moyen		0,0245

Si nous réunissons en tableau les différentes constantes de ces réactions bimoléculaires

	15°	25°
Aldéhyde éthylique	0,017	0,028
Aldéhyde propionique	0,014	0,027
Aldéhyde butylique	0,024	0,039

nous constatons que celles-ci varient irrégulièrement. Nous voyons cependant qu'elles sont du même ordre de grandeur. Or dans les mêmes conditions d'acidité, la réaction vis-à-vis du permanganate est bien plus rapide puisqu'on ne peut la mesurer avec précision. L'action de présence de l'acide chromique qui semble paralyser la réaction est ici plus accentuée que dans le cas des alcools.

Le coefficient de température de ces réactions d'oxydation varie très peu, il est de 1,6 pour l'aldéhyde éthylique et l'aldéhyde butylique, il est légèrement plus élevé 1,9 pour l'aldéhyde propionique,

c) **Interprétation théorique.** — Dans l'oxydation des aldéhydes en milieu acide, on observe donc la réaction d'oxydation proprement dite.

Or, récemment, différents auteurs par l'étude de spectres infra-rouges, ont pu démontrer l'existence intermédiaire d'un complexe entre l'eau et l'aldéhyde, au cours de l'oxydation. On pourrait donc, encore, dans ce cas représenter le phénomène par une succession d'équilibres :



Avec les conditions expérimentales employées, la vitesse de réaction observée ne permet pas de mettre ces faits en évidence.

REMARQUE. — Les aldéhydes étant peu solubles, j'avais pensé pouvoir augmenter leur solubilité en ajoutant au milieu oxydant une substance organique non oxydable. L'acétone ne peut convenir car à la concentration de 20 % elle réagit lentement sur l'acide chromique et fausse les mesures. L'acide acétique à la même concentration paralyse l'oxydation des aldéhydes.

IV. — OXYDATION DES ALCOOLS SECONDAIRES

a) **Etude de l'ordre de la réaction.** — L'étude de l'oxydation de l'alcool isopropylique a été étudiée récemment par Sternberg⁽¹⁾. Cet auteur a été amené, comme nous, à opérer en présence de bicarbonate afin de réduire l'action de la potasse provenant de la décomposition du permanganate. Il observe une réaction monomoléculaire lorsque l'alcool est en excès par rapport au permanganate, une réaction monomoléculaire lorsque le permanganate est en excès vis-à-vis de l'alcool et conclue à une réaction bimoléculaire.

Ici encore, lorsque les réactifs sont à même concentration, la réaction observée est monomoléculaire ; ce résultat, comme je l'ai montré pour les alcools primaires, s'oppose à la conclusion de Sternberg. Il faut encore, dans ce cas, supposer une réaction monomoléculaire lente ne dépendant que de l'alcool alors que la réaction d'oxydation elle-même est rapide et ne peut être mise en évidence.

En milieu acide on constate que l'ordre de la réaction est plus élevé. On observe

(1) STERNBERG, thèse, Budapest, 1924. Cet auteur a, en effet, constaté que ses constantes de vitesse de réaction devenaient de plus en plus précises lorsqu'il augmentait la teneur en bicarbonate mais ne relie pas cette action à l'existence d'une solution tampon.

la réaction d'oxydation proprement dite. Pour en simplifier l'étude, comme dans le cas des aldéhydes, il faut employer des concentrations telles que l'ordre apparent de la réaction soit le second ordre c'est-à-dire que les composés réagissants ont été introduits en concentrations équivalentes.

b) **Etude de l'oxydabilité.** — Elle a été effectuée pour différents alcools en milieu alcalin. En milieu acide seul le cas de l'alcool isopropylique a été étudié. Les résultats sont réunis dans les tableaux suivants :

ALCOOL ISOPROPYLIQUE ($E = 82^\circ$)

Oxydation en milieu alcalin

Concentration de l'alcool : $\frac{M}{100}$ Solution oxydante : $MnO^4K \frac{M}{100} + CO^3KH.M$

TABLEAU I

Température : 25°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	11,7	—
20	11,5	0,00038
40	11,3	0,00038
60	11,1	0,00038
135	10,3	0,00040
205	9,65	0,00041
k moyen		0,00040

TABLEAU II

Température : 35°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	11,9	—
15	11,6	0,00075
30	11,2	0,00087
60	10,6	0,00082
80	10,1	0,00089
100	9,75	0,00085
k moyen		0,00084

Solution oxydante : $MnO^4K \frac{M}{100} + CO^3K^2.M$

TABLEAU III

Température : 25°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	11,3	—
10	10,4	0,0036
20	9,7	0,0034
30	8,8	0,0033
40	7,9	0,0039
75	6,0	0,0036
135	3	0,0042
205	1,7	0,0040
k moyen		0,0037

TABLEAU IV

Température : 35°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	11,4	—
10	9,9	0,0062
20	8,1	0,0074
30	6,6	0,0074
40	5,6	0,0077
52	4,35	0,0081
60	3,8	0,0079
70	3,25	0,0078
90	2,1	0,0083
110	1,7	0,0075
k moyen		0,0077

Oxydation en milieu acide

TABLEAU I

Solution oxydante : $\text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{SO}^4\text{H}^2 . \text{M}$ Concentration de l'alcool : $\frac{1,5 \text{ M}}{100}$

Température : 25°

t	$(a - x)$	k (bimol)
0	11,3	—
10	9,9	0,0140
20	8,5	0,0160
30	7,7	0,0155
60	5,8	0,0155
80	4,9	0,0160
105	4,2	0,0160
140	3,4	0,0165
200	2,6	0,0165
k moyen		0,0160

TABLEAU II

Solution oxydante : $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{K}^2 \frac{\text{M}}{100} + \text{SO}^4\text{H}^2 . \text{M}$ Concentration de l'alcool : $\frac{100}{3 \text{ M}}$

Température : 25°

t	$(a - x)$	k (bimol)
0	23,4	—
10	22	0,0063
20	20,7	0,0065
30	19,7	0,0063
40	18,8	0,0061
50	18,1	0,0058
65	17,1	0,0055
105	14,8	0,0055
160	12,5	0,0055
k moyen		0,0060

ALCOOL ISOBUTYLIQUE $E = 108^\circ$ Solution oxydante : $\text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^3\text{KH} . \text{M}$ Concentration de l'alcool $\frac{\text{M}}{100}$

TABLEAU I

Température : 25°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	11,6	—
25	11,3	0,00044
75	10,7	0,00046
100	10,4	0,00046
290	8,4	0,00048
k moyen		0,00046

TABLEAU II

Température : 35°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	11,3	—
10	11,1	0,00080
20	10,7	0,00120
40	10,3	0,00102
60	9,8	0,00103
80	9,3	0,00106
100	9,0	0,00100
120	8,5	0,00102
k moyen		0,00100

Solution oxydante : $\text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^3\text{K}^2 \cdot \text{M}$

Concentration de l'alcool : $\frac{\text{M}}{100}$

TABLEAU III

Température : 25°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	11	—
10	10,7	0,0012
22	10,2	0,0015
30	10	0,0014
40	9,6	0,0015
72	8,9	0,0013
100	8,2	0,0012
285	5,2	0,0012
k moyen.....		0,00135

TABLEAU IV

Température : 35°

t	$(a - x)$	k (mono)
0	10,9	—
10	10	0,0037
20	9,1	0,0039
40	8,0	0,0034
60	7,0	0,0032
80	6,3	0,0030
100	5,6	0,0030
120	5,1	0,0026
k moyen.....		0,0032

ALCOOL ISOAMYLIQUE ($E = 117^\circ$)

Ce terme est le dernier que l'on puisse utiliser dans la série : au-dessus la solubilité devient trop faible, surtout en présence de sels. Une étude analogue aux précédentes a donné les résultats suivants :

en présence de carbonate : à 25° $k = 0,0017$

à 35° $k = 0,0029$

en présence de bicarbonate : à 25° $k = 0,0009$

à 35° $k = 0,0015$

Il a y donc une différence entre les alcools secondaires et les alcools primaires. Si en milieu alcalin on observe une réaction analogue, en milieu acide au lieu d'une superposition de réactions ne dépendant que de l'alcool, on met en évidence la réaction d'oxydation proprement dite. Celle-ci n'a pas été étudiée plus à fond car elle n'intéresse pas l'alcool seul. Les expériences faites sur l'alcool isopropylique en milieu acide montrent ici encore qu'à acidité égale l'acide chromique à une action bien plus faible que l'acide permanganique.

Si nous comparons les constantes de vitesse des réactions monomoléculaires en milieu alcalin :

	$\text{CO}^3\text{K}^2 (pH = 11,8)$		$\text{CO}^3\text{KH} (pH = 8,3)$	
	25°	35°	25°	35°
Alcool isopropylique.....	0,0037	0,0077	0,00040	0,00084
» isobutylique.....	0,0013	0,0032	0,00046	0,00100
» isoamylique.....	0,0017	0,0029	0,00090	0,00150

comme pour les alcools primaires, les constantes lorsque l'on avance dans la série des alcools décroissent en présence de carbonate ($pH = 11,8$) et croissent en présence de bicarbonate ($pH = 8,3$).

La comparaison des coefficients de température $\frac{K_{35^\circ}}{K_{25^\circ}}$:

	$CO^3K^2(pH = 11,8)$	$CO^3KH(pH = 8,3)$
Alcool isopropylique.....	2,95	2,1
» isobutylique.....	2,10	2,3
» isoamylique.....	1,70	1,65

montre qu'ils sont peu affectés par le pH de la solution mais décroissent quand on avance dans la série des alcools.

Quant à l'action du pH , mesurée par le rapport $\frac{K_{CO^3K^2}}{K_{CO^3KH}}$:

	25°	35°
Alcool isopropylique.....	9,2	9,2
» isobutylique.....	2,8	3
» isoamylique.....	1,94	1,94

elle ne varie pas avec la température mais décroît rapidement à mesure que l'on s'élève dans la série des alcools.

c) **Interprétation théorique.** — Nous pouvons maintenant rechercher la réaction qui joue un rôle dominant dans l'oxydabilité. L'étude des produits d'oxydation, dans le cas de l'alcool isopropylique, effectuée par Evans ⁽¹⁾ montre que les produits d'oxydation de l'alcool sont les mêmes que ceux de l'acétone. Cette dernière s'oxydant rapidement dans les conditions expérimentales choisies précédemment, il ne reste à considérer que la première phase d'oxydation supposée par Evans :



Comme les alcools primaires, les alcools secondaires existeraient sous deux formes, une forme inerte, une forme directement oxydable et en milieu alcalin l'oxydabilité dépend de la vitesse de formation de la forme oxydable à partir de la forme inerte, la réaction d'oxydation elle-même étant plus rapide, ce qui explique la réaction monomoléculaire observée. En milieu acide cette forme directement oxydable doit être prépondérante puisqu'alors c'est la vitesse d'oxydation elle-même que l'on mesure.

REMARQUE. — Cette différence entre les alcools primaires et les alcools secondaires peut disparaître dans certaines conditions. Si à la solution d'acide chromique

(1) EVANS, *J. Am. chem. Soc.*, 44, 2271 (1922).

on ajoute de l'acide acétique en assez forte concentration (20 %) on observe alors pendant l'oxydation des alcools primaires non plus une série de réactions superposées mais bien la réaction d'oxydation proprement dite.

V. — OXYDATION DES CÉTONES

a) **Ordre de la réaction.** — Dans le cas des cétones, pas plus en milieu alcalin qu'en milieu acide, on ne peut fixer un ordre à la réaction observée, la vitesse d'oxydation ne semble pas dépendre de la concentration. Elle ne diminue en effet que de 20 0/0 alors que la concentration de l'alcool passe de 10 à 2. Pour expliquer ce résultat, il faut encore supposer une série de réactions consécutives.

b) **Etude de l'oxydabilité.** — L'oxydation ne peut s'étudier qu'avec le permanganate car dans les mêmes conditions, l'acide chromique n'attaque pas les cétones. Les expériences avec le permanganate ont été effectuées à 15° et 25° car la réaction devient trop rapide à 35°. L'oxydation de l'acétone en milieu alcalin s'étant montré très sensible vis-à-vis du pH cette question a été étudiée plus à fond.

ACÉTONE (E = 56°)

Solution oxydante : $\text{MnO}_4\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}_3\text{K}^2 \cdot \text{M}$

Concentration de l'acétone : $\frac{\text{M}}{100}$

TABLEAU I
Température : 15°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$	k (mono)
0	11,3	—	—
2	10	0,65	0,026
4	8,8	0,62	0,027
6	7,7	0,60	0,023
8	6,65	0,58	0,029
10	5,6	0,57	0,030
15	3,4	0,53	0,035
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale.		0,65	

TABLEAU II
Température : 25°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$	k (mono)
0	11,1	—	—
2	8,4	1,35	0,065
4	5,4	1,42	0,078
6	2,8	1,35	0,100
8	1,5	1,2	0,110
10	0,7	1,05	0,120
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale.		1,85	

TABLEAU III

Solution oxydante : $\text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^3\text{KH} . \text{M}$ Concentration de l'acétone : $\frac{\text{M}}{100}$

Température 25°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0h	12,2	—
7h	10,4	0,0041
24h	5	0,0049
29h	3,9	0,0047
33h	3	0,0046
48h	1,4	0,0038
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale.....		0,0046

TABLEAU IV

Solution oxydante $\text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{SO}^4\text{H}^2 . \text{M}$ Concentration de l'acétone $\frac{\text{M}}{100}$

Température 25°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	17,9	—
20	17,8	—
100	17,7	0,0020
277	17,5	0,0012
1440	16,3	0,0012
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale.....		0,0020

Expériences à 25°. Concentration de l'acétone $\frac{\text{M}}{100}$ Solution oxydante $\text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{M}}{100}$ en présence de

TABLEAU V

 $90 \text{CO}^3\text{KH} . \text{M} + 10 \text{CO}^3\text{K}^2 . \text{M}$ $\text{pH} = 9,15$

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0h	12,2	—
1h	11,7	0,008
3h15'	10,2	0,010
5h	9	0,011
6h	8,3	0,010
22h30'	2,3	0,008
Valeur initiale.....		0,010

TABLEAU VI

 $50 \text{CO}^3\text{KH} . \text{M} + 50 \text{CO}^3\text{K}^2 . \text{M}$ $\text{pH} = 10,10$

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	11,8	—
0h15'	10,7	0,073
0h30'	9	0,003
1h	6	0,096
1h30	4	0,087
2h	2,8	0,075
2h30	1,9	0,066
Valeur initiale		0,088

TABLEAU VII

 $75 \text{ CO}^3\text{KH} \cdot \text{M} + 25 \text{ CO}^3\text{K}^3 \cdot \text{M}$ $p\text{H} = 9,5$

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	11,8	—
0h30'	10,4	0,047
1h	9,4	0,040
2h	5,7	0,050
4h40	2,1	0,035
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale..		0,047

TABLEAU VIII

 $25 \text{ CO}^3\text{KH} \cdot \text{M} + 75 \text{ CO}^3\text{K}^3 \cdot \text{M}$ $p\text{H} = 10,5$

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	11,8	—
5	10,7	0,22
10	9,5	0,23
15	8,1	0,24
20	7	0,24
30	5	0,23
50	2,5	0,19
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale..		0,23

TABLEAU IX

 $10 \text{ CO}^3\text{KH} \cdot \text{M} + 90 \text{ CO}^3\text{K}^3 \cdot \text{M}$ $p\text{H} = 11$

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	11,5	—
2	10,9	0,30
5	9,7	0,36
10	6,8	0,47
15	4,3	0,48
20	2,9	0,48
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale..		0,40

MÉTHYL ÉTHYLCÉTONE ($E = 80^\circ$)Concentration de la cétone : $\frac{\text{M}}{100}$ Solution oxydante : $\text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^3\text{K}^2 \cdot \text{M}$.

TABLEAU I

Température : 15°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	19,1	—
2	18,6	0,25
5	17,8	0,26
11	16,3	0,25
15	15	0,27
20	14,1	0,25
25	12,9	0,25
30	13	0,24
35	11	0,23
40	10,1	0,22
45	9,3	0,22
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale		0,15

TABLEAU II

Température : 15°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	10,7	—
2	9,5	0,60
4	8,3	0,60
6	7,15	0,60
8	6	0,59
10	4,9	0,58
12	3,8	0,57
15	2,3	0,56
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale		0,60

Solution oxydante : $\text{MnO}^+\text{K} \frac{\text{M}}{100}$ en présence de :

TABLEAU III
 $\text{CO}^3\text{KH M}$ à 25°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	19,5	—
45	18,95	0,012
90	18,2	0,014
135	17,8	0,012
180	17,2	0,012
228	16,4	0,013
Valeur initiale.....		0,012

TABLEAU IV
 $\text{SO}^+\text{H}^2 \text{M}$ à 25°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	19,2	—
45	18,2	0,022
85	17,4	0,021
135	16,6	0,020
150	16,2	0,020
200	15,6	0,018
Valeur initiale.....		0,022

MÉTHYL PROPYL CÉTONE

Solution oxydante : $\text{MnO}^+\text{K} \frac{\text{M}}{100} + \text{CO}^3\text{K}^2 \cdot \text{M}$

TABLEAU I
Concentration de la cétone $\frac{\text{M}}{100}$
Température 15°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	11	—
5	9,6	0,28
10	8,4	0,26
15	7,1	0,26
20	6,7	0,26
25	4,6	0,55
30	3,55	0,25
35	2,55	0,24
40		
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale.....		0,28

TABLEAU II
Concentration de la cétone $\frac{\text{M}}{100}$
Température 25°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	10,5	—
2	9,3	0,60
4	8,1	0,60
6	7,05	0,60
8	5,8	0,60
10	4,5	0,60
12	3,6	0,57
15	2,2	0,55
18	1,1	0,53
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale.....		0,60

Solution oxydante : $\text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{M}}{100}$ en présence de :

TABLEAU III
 $\text{CO}^3\text{KH} \cdot \text{M}$ à 25°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	11,5	—
30	11,25	0,008
80	10,7	0,010
970	2,8	0,009
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale.....		0,009

TABLEAU IV
 $\text{SO}^4\text{H}^2 \cdot \text{M}$ à 25°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	18,3	—
15	17,85	0,030
30	17,4	0,030
60	17,1	0,010
90	16,5	0,020
130	16	0,012
175	15,3	0,015
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale.....		0,030

DIPROPYLCÉTONE ($E = 143^\circ$)

Solution oxydante : $\text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{M}}{100} : \text{CO}^3\text{K}^3 \cdot \text{M}$

TABLEAU I

Concentration de la cétone : $\frac{\text{M}}{100}$
Température : 15°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	11	
10	10,15	0,085
20	9,3	0,085
30	8,6	0,080
40	7,7	0,082
50	7,05	0,077
60	6,3	0,079
70	5,65	0,076
80	5	0,073
100	4	0,070
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale.....		0,085

TABLEAU II

Concentration de la cétone : $\frac{\text{M}}{100}$
Température : 25°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	11,2	
2	10,8	0,20
5	10,2	0,20
11	9	0,20
15	8,25	0,19
20	7,2	0,20
30	5,6	0,18
40	4,2	0,18
50	5	0,16
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale.....		0,20

Cétone concentration finale $\frac{M}{100}$

Solution oxydante : $MnO^4K \frac{M}{100}$ en présence de :

TABLEAU III
 $CO^3KH.M$ à 25°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	19,2	—
60	18	0,020
210	17	0,010
270	16,15	0,010
330	15,9	0,010
390	15,5	0,009
450	15	0,009
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale.....		0,010

TABLEAU IV
 $SO^4H^2.M$ à 25°

t	$(a - x)$	$\frac{dx}{dt}$
0	18,4	—
17	17,8	0,035
31	17,4	0,035
60	16,8	0,020
90	16,1	0,023
130	15,6	0,012
175	15,2	0,010
$\frac{dx}{dt}$ valeur initiale.....		0,035

Cette étude des cétones peut se condenser dans le tableau suivant qui comprend les différentes vitesses d'oxydation par le permanganate :

	$CO^3K^2 (pH = 11,6)$		$CO^3KH (pH = 8,7)$	SO^4H^2
	15°	25°	25°	25°
Acétone.....	0,65	1,85	0,0046	0,002
Méthyl-éthyl-cétone.....	0,25	0,60	0,012	0,022
Méthyl-propyl-cétone.....	0,28	0,60	0,009	0,03
Dipropyl-cétone.....	0,085	0,20	5,010	0,035

On voit que ces vitesses varient beaucoup et diminuent rapidement quand la complexité de la molécule augmente.

Le coefficient de température $\frac{\text{vitesse à } 25^\circ}{\text{vitesse à } 15^\circ}$

Acétone.....	2,15
Méthyl-éthyl-cétone.....	2,4
Méthyl-propyl-cétone.....	2,3
Dipropyl-cétone.....	2,35

Ne varie pas avec la nature de la cétone. Par contre l'influence de la nature du milieu où s'effectue l'oxydation est très marquée :

Le rapport $\frac{\text{vitesse en présence de carbonate}}{\text{vitesse en présence de bicarbonate}}$ est très important :

Acétone.....	311
Méthyl-éthyl-cétone.....	40
Méthyl-propyl-cétone.....	66
Dipropyl-cétone.....	20

exceptionnellement grand pour l'acétone il décroît très rapidement quand on avance dans la série des cétones.

Le cas de l'acétone est intéressant car il y a une différence énorme entre les vitesses d'oxydation en présence de carbonate et en présence de bicarbonate. Pour montrer si cette différence est dû à la présence du sel ou au pH de la solution j'ai effectué la mesure de la vitesse d'oxydation pour différents mélanges de carbonate et de bicarbonate de pH connu. Si on construit une courbe en portant le pH de la solution en abscisse et le logarithme de la vitesse d'oxydation en ordonnée on voit que les points se placent sensiblement sur une droite. La vitesse croît proportionnellement au pH de la solution.

Ce sont donc les ions OH^- qui jouent un rôle important dans l'oxydation en milieu alcalin. Toutefois ce rôle ne peut se mettre en évidence pour les autres substances étudiées (alcools primaires et secondaires) qui subissent une influence moins marquée.

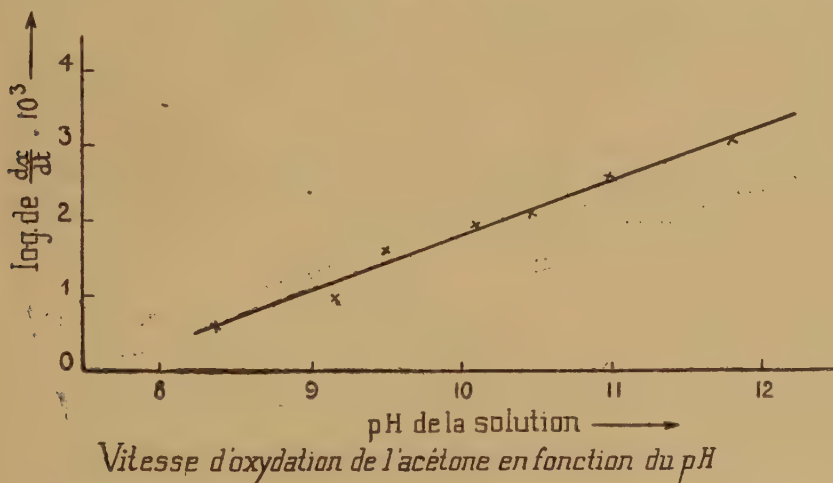
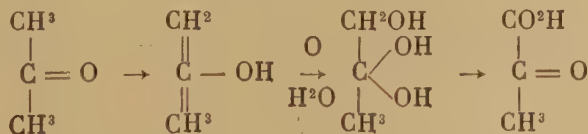


Fig. 1

c) **Interprétation théorique.** — La vitesse d'oxydation des cétones qui ne semble être que peu influencée par la concentration de la cétone ne peut s'interpréter que par une succession de réactions. Nous connaissons déjà ici deux réactions : la réaction d'oxydation et le passage de la cétone à sa forme énolique. Ainsi Evans ⁽¹⁾ explique l'oxydation de l'acétone par le schéma suivant :



⁽¹⁾ Loc. cit., p. 17.

ce dernier acide pouvant se détruire en donnant soit de l'acide acétique et de l'acide carbonique, soit de l'acide oxalique et de l'acide carbonique.

Cette forme énolique n'étant pas saturée, a une très grande vitesse d'oxydation ; donc la réaction d'oxydation ne peut pas être mise en évidence et nous trouvons alors en présence d'une seule réaction lente : le passage de l'acétone à sa forme énolique. On devrait alors observer une réaction monomoléculaire.

Par contre on peut très bien expliquer la succession de réactions observée en supposant un mécanisme de réaction analogue à celui déjà proposé pour les alcools primaires : formation intermédiaire d'un complexe avec l'eau.

Dans ce cas particulier, ce complexe aurait une vitesse de formation et une vitesse de destruction sensiblement égales et influencées de la même façon par le pH de la solution. Sa concentration resterait donc sensiblement constante et cela explique l'existence d'une vitesse qui semble indépendante de la concentration de la cétone.

REMARQUE. — La complexité des phénomènes observés montre, combien il est difficile de déterminer à l'avance si une réaction d'oxydation peut permettre la préparation d'une substance intermédiaire dans des conditions favorables. Le rendement probable paraît impossible à déterminer. Nous allons montrer néanmoins que les résultats expérimentaux précédents permettent, au moyen d'un calcul approché très simple, de retrouver un certain nombre de résultats obtenus expérimentalement par quelques chercheurs.

Une réaction d'oxydation, où il se forme un corps intermédiaire B, peut se représenter vis-à-vis de la substance organique par le schéma :



La question qui nous intéresse, c'est de savoir si l'on peut déterminer les conditions pour lesquelles le rendement de formation de B sera maximum. Théoriquement, c'est très facile : la vitesse de formation de B, c'est évidemment la vitesse de destruction de A. Mais B ne fait pas que s'accumuler dans la solution, il s'oxyde pour son compte avec une certaine vitesse. Tant que la vitesse de formation de B sera supérieure à sa vitesse de destruction, il y aura accumulation de B dans la solution. Il faudra, pour avoir le rendement maximum s'arrêter évidemment au moment où ces deux vitesses seront égales ⁽¹⁾. La condition cherchée est très simple, elle s'écrit :

$$\text{vitesse de destruction de A} = \text{vitesse de destruction de B.}$$

C'est la condition de rendement maximum. Or nous connaissons bien les vitesses d'oxydation propres des substances A et B, mais nous ne connaissons pas les concentrations présentes des deux substances. Supposons, pour simplifier, que les deux oxydations ne dépendent pas de la concentration présente d'oxydant. La vitesse de formation de B à un instant quelconque est $K_A \times C_A$. Sa vitesse de des-

(1) En effet la concentration de A ayant diminué il se forme moins de B alors que la concentration de B étant assez importante sa vitesse de destruction devient supérieure à sa vitesse de formation.

truction est $K_A \times C_B$. S'il y avait, au commencement de l'oxydation, a molécules de A, au temps considéré, il y a x molécules de B formées, mais la concentration de A n'est pas $(a - x)$ c'est $(a - x - y)$ car pendant ce temps, une partie de B a été oxydée, c'est la portion y de A qui a été oxydée complètement.

L'équation précédente s'écrira alors :

$$K_A(a - x - y) = K_B x.$$

Le rendement maximum de B est

$$x = \frac{K_A(a - y)}{K_A + K_B}.$$

Nous ne connaissons pas y mais si nous supposons $y = 0$, nous faisons pour x une erreur par excès dont nous pouvons tenir compte ensuite. Cette formule approchée donne pour rendement approché par excès en $\%$:

$$\frac{x}{a} = \frac{K_A}{K_A + K_B}.$$

Si nous appliquons cette formule au cas de la transformation de l'alcool en aldéhyde, comme K_B est très grand vis-à-vis de K_A on voit qu'il est matériellement impossible d'obtenir l'aldéhyde en présence de permanganate.

En présence d'acide chromique, on trouve :

$$\frac{K_A}{K_A + K_B} = \frac{1}{10}.$$

On a tourné la difficulté en distillant l'aldéhyde formé. Par contre, en présence d'acide acétique, le rapport $\frac{K_A}{K_A + K_B} = \frac{1}{1,2}$. On se rapproche de l'unité on peut alors retrouver de l'aldéhyde dans la solution à la fin de l'oxydation.

Dans le cas de l'oxydation de l'alcool isopropylique en acétone, il est intéressant de comparer les valeurs de $\frac{K_A}{K_A + K_B}$, pour les oxydations par le permanganate en présence de carbonate et de bicarbonate.

Pour la solution du carbonate, ($pH = 11,7$) on trouve.

$$\frac{K_B}{K_A + K_B} = \frac{1}{200}.$$

Il ne peut rester d'acétone à la fin de l'oxydation, alors qu'en présence de bicarbonate ($pH = 8,5$).

$$\frac{K_A}{K_A + K_B} = \frac{1}{1,1}.$$

Dans ce cas, il reste une forte proportion d'acétone à la fin de l'oxydation.

Comme, entre ces deux cas, nous avons vu que la vitesse d'oxydation de l'acétone dépendait de la concentration des ions OH, on voit qu'au-dessus d'une certaine teneur en ions OH, on ne doit plus retrouver d'acétone dans les produits d'oxydation de l'alcool isopropylique.

Ce résultat a été obtenu expérimentalement par Evans ⁽¹⁾ dans son étude systématique des produits d'oxydation de l'alcool isopropylique, en fonction de l'alcalinité de la solution.

(¹) EVANS, *loc. cit.*, p. 17.

DÉUXIÈME PARTIE

I. — DÉTERMINATION ÉLECTROMÉTRIQUE DE LA TENEUR D'UNE SOLUTION EN IONS MnO_4^-

Nous avons vu précédemment les résultats intéressants auxquels conduit l'étude chimique des réactions d'oxydation au point de vue de la détermination de l'oxydabilité des substances organiques. Néanmoins, il est des cas où cette méthode ne peut plus rendre de services. Si la substance considérée est très oxydable, on ne peut plus négliger le temps correspondant à la prise d'essai et les erreurs de ce chef diminuent à tel point la précision de la mesure qu'on ne peut plus tirer aucune conclusion des résultats ainsi obtenus. Il est donc intéressant, dans ce cas, de posséder une méthode qui permette la mesure quasi instantanée du phénomène.

J'ai pensé appliquer à cette étude une méthode électrométrique de la manière suivante : étudier le potentiel d'une électrode en présence du permanganate, et, au moyen de ce potentiel, déterminer la concentration présente de permanganate à un instant donné au cours de l'oxydation. Cette détermination électrométrique s'effectue presque instantanément, et permet une certaine précision des mesures. J'ai donc cherché dans la littérature les renseignements nécessaires.

L'étude systématique du potentiel oxydation-réduction, relatif à l'ion MnO_4^- a été effectuée par Inglis ⁽¹⁾. Les mesures de potentiel effectuées par cet auteur, soit en laissant l'acidité constante, pendant la variation de concentration du permanganate, soit en maintenant fixe la concentration du permanganate pendant la variation du degré d'acidité, l'ont conduit à montrer que l'équilibre qui détermine le potentiel de l'électrode peut se représenter par l'équation :



En appliquant à cette réaction la formule de Nernst, on obtient, pour représenter la variation de la force électromotrice en fonction des différents facteurs, l'expression :

$$(1) \quad \epsilon = \epsilon_0 + \frac{1}{3} 0,0002 T \log \cdot \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^4}{[\text{MnO}_2]}$$

qui se vérifie assez bien expérimentalement.

(1) INGLIS, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 9, 226, 1903.

Si, dans une série d'expériences, l'acidité reste constante, comme, d'autre part, la concentration de MnO^2 reste constante, puisqu'elle est fixée par la faible solubilité de cette substance, on voit immédiatement que la différence de force électromotrice qui existera entre deux solutions (1 et 2) de titre différent en permanganate, sera représentée par la formule simple :

$$(2) \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_2 + \frac{1}{3} 0,0002 T \log \cdot \frac{[\text{MnO}^4-]^1}{[\text{MnO}^4-]^2}$$

c'est-à-dire que le système se comporte comme une pile de concentration vis-à-vis du permanganate. On peut donc, au moyen de cette formule, calculer le titre d'une solution de permanganate par rapport à celui d'une solution type, par une simple mesure de force électromotrice.

Cette méthode peut s'appliquer à l'étude de l'oxydabilité, telle qu'elle a été effectuée précédemment, puisque celle-ci s'effectue en milieu de pH constant, la seule variable est donc bien la concentration du permanganate.

L'équation précédente, d'après les expériences de Inglis, et comme je l'ai vérifié moi-même, s'applique bien en présence d'une solution de bicarbonate. J'ai donc cherché à la vérifier en présence de carbonate par la méthode expérimentale suivante :

Les déterminations étaient effectuées en milieu de pH constant : en présence d'une solution moléculaire de carbonate de potasse (148 grammes pour 1000 centimètres cubes). On préparait une solution initiale de permanganate assez diluée $\frac{M}{100}$ en présence de carbonate. Par dilution avec une solution de carbonate, le titre était diminué jusqu'à $\frac{M}{10000}$. Cette solution alcaline de permanganate est très sensible aux impuretés et, comme le carbonate pur du commerce contenait des traces de matières organiques, qui réduisaient le permanganate, la solution de carbonate était préalablement traitée de la manière suivante :

A 100 centimètres cubes de la solution de carbonate, on ajoutait 10 centimètres cubes de la solution initiale de permanganate $\frac{M}{100}$. Le mélange était laissé au repos pendant 24 heures. Le lendemain, la solution, ainsi débarrassée de ses impuretés, était traitée par l'eau oxygénée. Par ce moyen, on détruisait l'excès de permanganate. La solution purifiée par cette méthode n'était employée qu'après la destruction catalytique complète de l'eau oxygénée.

La pile étudiée était la suivante :



La force électromotrice de cette pile était mesurée par la méthode d'opposition de Poggendorf.

L'appareil de zéro est un électromètre capillaire de Lippmann, sensible au demi-millivolt. La précision des mesures est de l'ordre du millivolt. Le potentiel s'établit rapidement et se reproduit fidèlement.

Pour vérifier la formule (2), on a mesuré les différences suivantes :

$$\frac{M}{100} - \frac{M}{1000} = 0^{\circ}428 - 0^{\circ}391 = 0^{\circ}037$$

$$\frac{M}{250} - \frac{M}{2500} = 0^{\circ}415 - 0^{\circ}376 = 0^{\circ}039$$

$$\frac{M}{500} - \frac{M}{5000} = 0^{\circ}407 - 0^{\circ}369 = 0^{\circ}038$$

$$\frac{M}{1000} - \frac{M}{10000} = 0^{\circ}391 - 0^{\circ}356 = 0^{\circ}035$$

calculé pour :

$$(3) \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_1 - \frac{2}{3} 0,0002 T \log \frac{c_1}{c_2}$$

$$\varepsilon_c - \varepsilon_c = 0^{\circ}039.$$

$$10$$

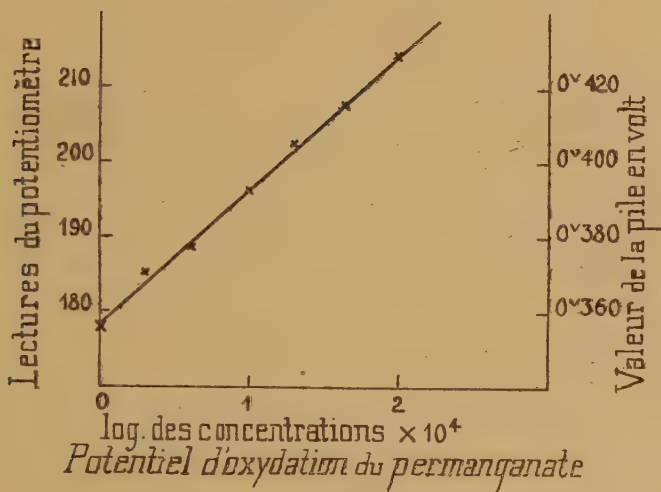


Fig. 2

On voit qu'aux erreurs d'expériences près la pile fonctionne bien comme une pile de concentration vis-à-vis du permanganate, mais la formule (1) ne s'applique pas, car dans la formule :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{1}{3} 0,0002 T \log \frac{c}{c_0}$$

il faut multiplier le 2^e terme par 2 pour avoir un résultat conforme à l'expérience. La formule (1) ne s'applique donc plus en milieu alcalin.

Remarquons que l'équation expérimentale (3) peut s'écrire :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 - \frac{1}{3} 0,000 2T \log \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^2$$

en faisant passer le facteur (2) dans le logarithme ce qui reviendrait à supposer que l'équilibre dans la solution serait



au lieu de



Si l'on construit une courbe (fig. 2), en portant les logarithmes des concentrations en abscisse, et les forces électromotrices de la pile en ordonnées, on obtient une droite. Cette courbe permet de déterminer facilement la concentration du permanganate, connaissant la force électromotrice.

II. — APPLICATION A L'ÉTUDE DE L'OXYDABILITÉ

Les expériences précédentes montrent que l'on peut, sans ambiguïté, déterminer, par une simple mesure de force électromotrice, dans des conditions données, la concentration présente de permanganate, dans une solution de pH constant, en présence de carbonate. Cette mesure s'effectuant très rapidement, il était intéressant d'essayer de suivre, par cette méthode, une réaction d'oxydation, dans les cas où la méthode chimique de titrage ne peut s'appliquer, la durée de la prise d'essai causant une erreur appréciable, dans la détermination du temps, alors que l'on peut repérer à quelques secondes près le moment où l'on a effectué une mesure de potentiel.

Les essais ont été conduits de la manière suivante : la pile, dont on mesure la force électromotrice, est la même que celle qui a été décrite précédemment, mais elle subit une modification.

Le compartiment correspondant à l'oxydant contient 20 centimètres cubes de permanganate $\frac{M}{100}$ en présence de CO_3K^2 . M. Le système total étant placé dans le thermostat à 25° lorsque la température est constante, on ajoute la substance organique en quantité telle que sa concentration finale dans le mélange soit $\frac{M}{100}$, et on agite énergiquement afin de rendre la solution homogène. Il n'est plus nécessaire d'agiter ensuite ; au moment de faire une mesure de potentiel, une agitation énergique ne fait pas varier d'un millivolt le potentiel de la pile.



Potentiel en millivolts

Alcools $\frac{\text{N}}{10}$

Méthylique		Propylique		Butylique	
<i>t</i>	Potentiel lu	<i>t</i>	Potentiel lu	<i>t</i>	Potentiel lu
0	213	0	212	0	213
1	209	1	204	1	205
2	207	2	198	2	199
3	205	3	196	3	196
4	203	4	194	4	194
5	201	5	192	5	192
7	199	6	190	6	191
9	198	7	188	8	190
10	196	9	187	10	189
20	196	10	186	15	188,5

On mesure le potentiel au bout d'intervalles de temps déterminés, on peut ainsi suivre sa variation en fonction du temps. La même expérience ayant été effectuée un certain nombre de fois, on a pu constater que la courbe représentant cette variation de potentiel est régulière et se reproduit très fidèlement. Elle représente donc bien quelque chose de défini. On peut, à partir de cette courbe, et de la courbe représentant la relation existant entre le potentiel et la concentration, déterminer la variation de concentration du permanganate en fonction du temps. Les résultats obtenus sont réunis dans les tableaux suivants ; ils se rapportent à l'oxydation des alcools et des cétones déjà étudiées afin de déterminer la valabilité de la méthode, puis aux aldéhydes.

Isobutylique		Isopropylique	
<i>t</i>	Potentiel lu	<i>t</i>	potentiel lu
0	214	0	214
1	201	1	201
2	197	2	197
3	194	3	194
4	191	4	190
5	189	5	188
7	186	7	186
9	184	9	184
15	184	10	182
20	182	20	

Acétone		Méthylpropyl cétone		Aldéhyde butylique N 10	
<i>t</i>	Potentiel lu	<i>t</i>	Potentiel lu	<i>t</i>	Potentiel lu
0	196	206		0	212
1	177	187		1	130
2	173	182		2	107
3	171	180		5	100
4	168	178			
5	165	177			
7	158	173			
9	147	163			
10	134	150			

Le premier fait observé est le suivant : dans le cas des alcools, le potentiel décroît rapidement au début, puis tend rapidement vers une limite. Au bout de 20 minutes, le potentiel ne bouge plus sensiblement pendant une demi-heure. Pour les cétones et les aldéhydes, la décroissance est encore plus rapide et ne présente pas de palier.

Mais si l'on veut interpréter cette courbe, et rechercher la variation de concentration du permanganate, on constate qu'elle ne donne pas le résultat attendu. Ainsi, par exemple, pour l'alcool méthylique, l'étude chimique de la réaction a montré que l'oxydation s'effectuait très lentement, suivant une loi monomoléculaire. Par suite, si le potentiel représentait bien le phénomène, la courbe expérimentale devrait être une droite (le potentiel variant en effet proportionnellement au logarithme de la concentration présente en permanganate). Or la variation de potentiel est bien plus brusque ; donc à partir de l'addition de la substance organique, le potentiel ne correspond plus à l'équilibre simple imposé par la concentration du permanganate.

Comme il y a un dépôt de bioxyde sur l'électrode, il est possible que ce dernier modifie le potentiel, soit par superposition d'un deuxième équilibre, soit par modification des concentrations existant au voisinage de l'électrode, par suite de l'adsorption.

Si le procédé ne répond pas au but envisagé, on peut montrer néanmoins qu'il y a une certaine relation entre le potentiel mesuré et l'oxydation puisque :

1^o Le phénomène observé se reproduit fidèlement,

2^o Le classement qualitatif des différentes substances étudiées est exactement le même que celui obtenu par une méthode d'observation purement chimique.

III. — DÉTERMINATION ÉLECTROMÉTRIQUE DE LA CONCENTRATION D'UN SEL CÉRIQUE SON APPLICATION A L'OXYDATION DES SUCRES

J'ai envisagé précédemment l'application d'une méthode électrométrique de dosage dans le cas où une réaction évolue trop rapidement pour qu'une méthode chimique de dosage puisse s'appliquer avec précision. Une telle méthode peut

aussi rendre service lorsque la concentration des réactifs est trop faible pour penser à la mesurer par une méthode chimique simple.

Il m'a paru intéressant de faire cette étude pour l'oxydation des sucres par le sel cérique en milieu alcalin. Je me suis en même temps proposé un autre but : les sucres étudiés possédaient une fonction aldéhyde très oxydable. J'ai montré précédemment que, pour une fonction aldéhyde, on semblait observer la réaction d'oxydation proprement dite et d'autre part des auteurs anglais ⁽¹⁾ ont publié une méthode de détermination du potentiel d'oxydation-réduction de ces sucres. Il y avait intérêt à voir si dans ce cas il y avait proportionnalité entre le potentiel d'oxydation et la vitesse d'oxydation mesurée.

Pour résoudre ce problème j'ai été conduit à effectuer les opérations suivantes :

1° L'étude du potentiel cérique-cérique en milieu alcalin pour mettre au point une méthode de dosage électrométrique.

2° L'étude de la vitesse de réduction du sel cérique par les sucres dans les conditions où les auteurs anglais ont déterminé leurs potentiels d'oxydation-réduction.

Avant d'effectuer la comparaison des potentiels et des vitesses d'oxydation, je rappellerai la méthode employée par ces auteurs.

1° Etude de l'équilibre cérique-cérique au point de vue du potentiel d'oxydation-réduction. — C'est en étudiant les différents stades d'oxydation du cérium que M. Job ⁽²⁾ a montré le rôle important que ce corps pouvait jouer en milieu alcalin, en permettant l'oxydation de substances organiques telles que les sucres, en jouant simplement le rôle de porteur d'oxygène, car l'air atmosphérique ramène facilement le cérium à son degré maximum d'oxydation. Quelques années plus tard, Baur et Glassner ⁽³⁾ ont effectué l'étude électrochimique du cérium, et déterminé les potentiels d'oxydation-réduction.

Ils ont montré qu'en milieu acide les solutions cérique-cérique ($\text{Ce}^{\text{III}}-\text{Ce}^{\text{IV}}$) se comportaient suivant la formule de Nernst, les écarts assez importants observés provenant d'une part de la difficulté de préparer des solutions contenant le cérium soit entièrement à l'état cérique, soit entièrement à l'état cérique et, d'autre part, d'une dissociation incomplète à la dilution employée ($\frac{N}{10}$) et de degrés différents pour les deux sels, ce qui accroît encore les causes d'erreurs.

En milieu alcalin, le résultat est encore plus mauvais, et les auteurs se sont trouvés dans l'impossibilité d'obtenir des résultats permettant des conclusions pour les deux équilibres cérique-cérique ($\text{Ce}^{\text{III}}-\text{Ce}^{\text{IV}}$) et cérique-percérique ($\text{Ce}^{\text{IV}}-\text{Ce}^{\text{VI}}$).

Pour ma part, l'étude du mémoire de Goard et Rideal sur les réactions induites m'a conduit à penser que les concentrations employées par ces auteurs ne permettaient de faire l'étude des potentiels cherchés. J'ai donc effectué les opérations suivantes :

⁽¹⁾ GOARD et RIDEAL, *Proced. of the Royal Soc. A*, vol. 105, (1924).

⁽²⁾ JOB, *Ann. de Chim. et Phys.*, (VIII) 20, 205 (1900)

⁽³⁾ BAUR et GLASSNER, *Zeits. f. Elektr.*, 1903, p. 226.

2° Equilibre cérique-cérique en milieu alcalin. *Solution cérique.* — En appliquant les précautions indiquées par Goard et Rideal⁽¹⁾, on obtient facilement, une solution incolore ayant un potentiel déterminé, indiqué par ces auteurs. Voici, brièvement, la méthode employée : le sulfate cérique (0 gr, 14) est mis à dissoudre dans 50 cm³ d'eau préalablement bouillie sous une atmosphère d'azote (azote du commerce débarrassé de l'oxygène restant, par passage sur du cuivre chauffé au rouge). On ajoute ensuite 50 cm³ d'une solution de carbonate de potasse 5 M. Le cérium se précipite sous forme de carbonate, puis, se redissout. Si le mélange est fait en l'absence totale d'oxygène, la solution est incolore, et le potentiel mesuré est identique à celui obtenu par Goard et Rideal.

Solution cérique. — Pour obtenir une solution où le cérium soit entièrement à l'état d'ions cériques, j'ai employé l'artifice suivant : une certaine quantité de solution cérique préparée comme précédemment, est oxydée par l'air en solution percérique alcaline. J'ai alors utilisé la propriété de l'acide arsénieux de ne réduire la solution percérique que jusqu'au stade cérique seulement, Goard et Rideal ayant montré que la réduction à ce stade s'effectue entièrement. La présence du mélange arsénite-arséniate ne doit pas influencer le potentiel, ce système oxydation-réduction n'étant pas réversible. C'est du reste, ce que j'ai pu vérifier, l'addition d'arsénite ou d'arséniate ne modifie pas le potentiel d'une solution cérique-cérique.

Appareil employé. — Les opérations devant être effectuées à l'abri de l'air pour éviter l'oxydation du sel cérique ; je me suis servi, pour pouvoir obtenir facilement des proportions connues de sel cérique et de sel cérique, de l'appareil suivant :

Un goulot de 250 cm³ est surmonté d'un bouchon de caoutchouc, percé de cinq trous, qui livrent passage : aux tubes d'arrivée et de sortie de l'azote, à l'électrode de platine qui sert à déterminer le potentiel de la solution, au siphon à sulfate de potasse saturé, qui relie cette cellule à l'électrode de calomel (électrode à KCl saturé) enfin à l'extrémité d'une burette qui permet d'introduire dans le flacon une quantité connue de solution cérique.

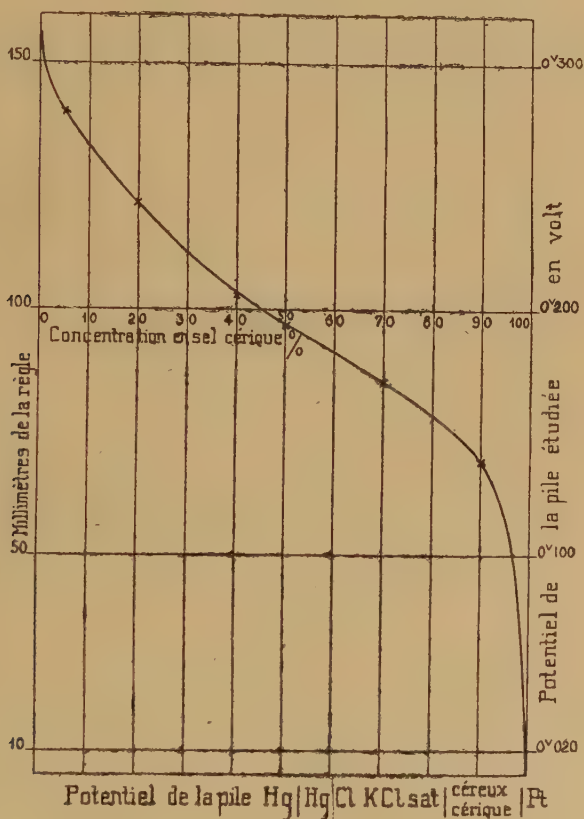
Etude du potentiel. — La force électromotrice de la chaîne Hg./HgCl KCl sat./SO⁴K² sat/CO³K² 2,5M $\left(\frac{\text{cérique}}{\text{cérique}}\right)$ Pt est mesurée par la méthode d'opposition qui a déjà été employée précédemment pour la détermination du potentiel du permanganate. La force électromotrice à mesurer est comparée à celle d'un élément Weston étalon. L'appareil de zéro employé est l'électromètre capillaire à vide donnant le demi-millivolt.

La solution cérique est préparée directement dans le flacon. On mesure son potentiel puis, au moyen de la burette, on ajoute des quantités croissantes de solution cérique, afin d'obtenir des mélanges de titre connu. On agite, on attend que la température s'égalise, puis on mesure le potentiel du mélange ainsi obtenu. Le potentiel est très fixe, il ne varie pas par agitation ultérieure. Les résultats obtenus sont les suivants :

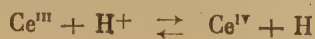
(1) *Loc. cit.*, page 43.

Température : 25°

Concentration		Potentiel de la pile mesuré	Potentiel calculé par la formule de Nernst
céreuse	cérique		
100	0	0,312	
90	10	0,241	0,244
80	20	0,220	0,223
79	30	0,208	0,2085
60	40	0,197	0,1965
50	50	0,187	0,187
40	60	0,172	0,171
33	66	0,134	
0	100		



On voit que le potentiel mesuré correspond bien au potentiel calculé, en supposant que l'équilibre observé est le suivant :



ce qui s'exprime, d'après la formule de Nernst, par la formule :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0,002 T \log \frac{\text{Ce}^{\text{III}}}{\text{Ce}^{\text{IV}}}.$$

La valeur de ε_0 s'obtient lorsque les concentrations en Ce^{III} et Ce^{IV} sont équivalentes. On trouve, d'après le tableau précédent :

$$\varepsilon_0 = -0^{\circ},187 + 0^{\circ},246 = +0^{\circ},059.$$

3° Etude des vitesses d'oxydation. — La méthode employée est analogue à celle qui a servi pour l'oxydation par le permanganate. On ajoute à la solution de sel de cérium une quantité de sucre telle que la concentration obtenue soit identique à celle employée par Goard et Rideal ⁽¹⁾ pour mesurer le potentiel du sucre. La solution est agitée jusqu'à dissolution complète, puis on mesure le potentiel de 5 minutes en 5 minutes. On déduit la concentration en cérium de la mesure du potentiel.

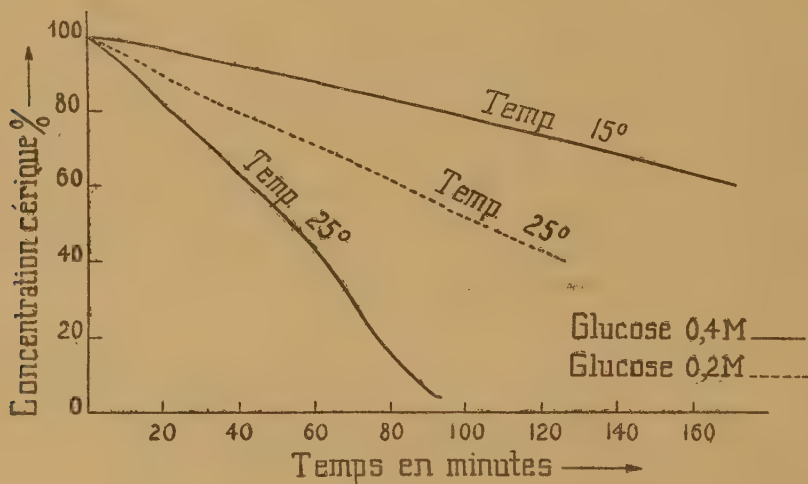


Fig. 4.

J'avais pensé vérifier les résultats par la méthode colorimétrique : le peu de précision de cette méthode rend le contrôle illusoire. Le seul résultat intéressant, qui fait supposer qu'il n'y a pas de défaut dans la méthode électrométrique, c'est que, pour les sucres, dont la solution ne se colore pas par suite de l'oxydation, la décoloration complète du sel percérique correspond exactement au potentiel de la solution cérique.

En tout cas, les expériences se reproduisent fidèlement, et s'il y a une légère erreur sur la détermination de la concentration du cérium, ce n'est pas la

(1) Loc. cit. p. 43.

vitesse absolue qui nous intéresse, mais le classement des diverses substances étudiées.

Pour les 5 sucres, les expériences ont été effectuées à 25°. De plus, pour le glucose, l'étude a été faite à 15°, ainsi qu'avec des concentrations variables, afin d'avoir quelques indications sur la réaction observée (fig. 4).

Dans ces expériences, le potentiel de la pile étudiée n'est pas explicite. Les chiffres représentent la valeur de la pile entière exprimée en millimètres de la règle. Le graphique ci-joint permet d'obtenir directement la concentration en sel cérrique.

GLUCOSE

Concentration : 0,04 M			Concentration : 0,2 M		
Température : 25°			Température : 15°		
t	Potentiel mesuré	Concentration cérique	t	Potentiel mesuré	Concentration cérique
0	63	95	0	51	100
10	71	88	10	57	99
20	79	78	20	62	97
30	85	70	30	64	95
40	91	61	40	66	94
50	96,5	54	55	71	88
60	102	43	70	73	85
70	110	28	85	77	80
80	121	15	110	80	77
90	141	5	125	83	73
			155	88	67
			170	90	63
			200	93	59

Concentration du glucose : 0,4 M

Concentration initiale de cérium (moitié de la précédente)

t	Potentiel mesuré	Concentration cérique
0	56	100
15	86	68
20	90	60
30	96	50
60	166	0

Etant donnée la faible concentration en ions cériques vis-à-vis de la concentration du sucre (environ 100 fois plus grande) on aurait pu supposer que la réaction observée serait mono-moléculaire. La vitesse observée est plus rapide que celle correspondant à une réaction monomoléculaire. Il existe encore dans ce cas une série de réactions consécutives. La vitesse, comme on peut le voir, par les expériences précédentes, double sensiblement quand on double la concentration du

sucres. Par contre, le coefficient de température de la réaction paraît très élevé, environ 5 pour une élévation de température de 10°.

Les autres sucres ont donné les résultats suivants à 25° :

ARABINOSE			GALACTOSE		
<i>t</i>	Pot. mesuré	Concentration cérique	<i>t</i>	Pot. mesuré	Concentration cérique
0	50	100	0	56	100
5	54	99	5	56	100
10	62	96	10	65	98
15	70	89	15	71	91
20	76	82	20	77	83
25	80	77	25	80	79
30	84	72	30	84	75
35	87	67	35	87	70
40	90	63	40	90	66
45	94	57	45	93	62
50	97	51	50	96	56
55	99	48	60	102	46
60	103	41	65	105	40
65	107	33	70	109	34
75	115	21	75	112	29
80	145	2			

LACTOSE			LÉVULOSE		
<i>t</i>	Pot. mesuré	Concentration cérique	<i>t</i>	Pot. mesuré	Concentration cérique
0	55	100	0	60	98
5	60	98	2	80	77
10	65	95	5	106	37
15	67	93	7	140	2
20	71	91			
25	73	88			
30	76	84			
35	78	82			
50	83	76			
75	90	66			
105	98	53			
115	101	47			
125	103	44			
130	105	41			

Le tableau 5 permet de comparer ces résultats :

Je vais maintenant rappeler la méthode employée par Goard et Ridéal ⁽¹⁾ pour mesurer le potentiel des sucres : « On obtient des potentiels qui se reproduisent facilement en traitant l'électrode de la manière suivante : après avoir fait bouillir l'électrode dans de l'acide chlorhydrique et l'avoir calcinée dans une flamme d'alcool méthylique, on l'immerge dans une solution contenant 10 centimètres cubes

⁽¹⁾ *Loc. cit.*, p. 43.

de permanganate $\frac{N}{10}$ et 90 centimètres cubes d'une solution tampon de borate de pH. 9. On la laisse dans le mélange pendant une demi-heure à trois quarts d'heure, en agitant vigoureusement. L'électrode ainsi traitée est lavée et placée dans la solution dont on veut mesurer le potentiel (par exemple une solution de glucose 0,4 M). On agite fortement puis laisse en repos. Le potentiel observé croît rapidement jusqu'à un certain maximum, puis décroît ensuite. Le maximum ainsi obtenu peut se reproduire avec une précision remarquable. Pour les sucres, les écarts maxima sont de 0 v. 005.

Pour les 5 sucres étudiés précédemment, l'auteur trouve les potentiels suivants :

Glucose	0,4 M — 0 ^v ,474
Lactose	0,2 M — 0 ^v ,278
Arabinose	0,19M — 0 ^v ,468
Galactose	0,32M — 0 ^v ,493
Fructose	0,4 M — 0 ^v ,368

Comparaison des potentiels et des vitesses. — Les trois sucres : glucose, arabinose, galactose ont des potentiels très voisins les uns des autres, le lactose a un potentiel plus faible, le fructose un potentiel intermédiaire.

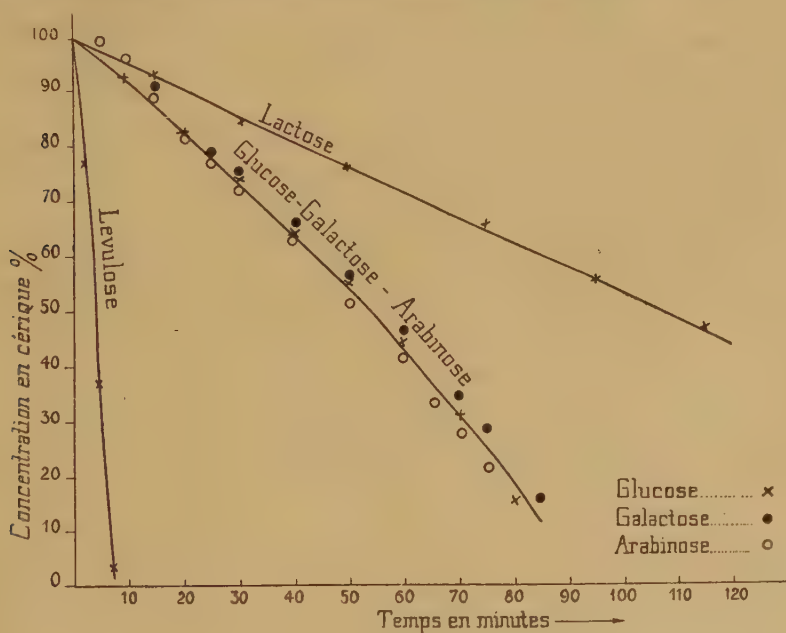


Fig. 5.

La figure 5 montre que glucose, arabinose et galactose ont des vitesses d'oxydation très voisines, le lactose a une vitesse d'oxydation beaucoup plus faible.

Ces quatre sucres aldéhydiques présentent donc une proportionnalité entre le potentiel et la vitesse d'oxydation; il semble que, dans ce cas, il y ait une relation directe entre l'oxydabilité de ces sucres et leur affinité pour l'oxygène mesurée pour le potentiel d'oxydation-réduction.

Le levulose lui, est un sucre cétonique, on voit qu'il s'oxyde bien plus rapidement que les sucres aldéhydiques quoique son potentiel d'oxydation soit intermédiaire entre ceux des sucres aldéhydiques.

CONCLUSIONS

Les principaux résultats exposés dans ce travail peuvent être résumés de la manière suivante :

1° J'ai pu montrer l'intérêt que présentait l'étude de l'oxydabilité des différentes substances organiques, en présence de solutions-tampons. On peut ainsi se débarrasser de l'influence des variations d'acidité et mettre en évidence le rôle joué par la substance elle-même.

2° L'étude des alcools primaires suivants : méthylque, éthylique, propylique, butylique, amylique, conduit à différentes conclusions :

a) En milieu alcalin (solutions-tampons de bicarbonate et de carbonate) la réaction apparente est monomoléculaire (ne dépend que de la concentration en alcool).

b) En milieu acide (acide sulfurique) on observe une succession de réactions ne dépendant que de la concentration en alcool.

c) En présence d'acide acétique et d'acide sulfurique, on observe une réaction bi-moléculaire caractéristique de la réaction d'oxydation proprement dite (dépendant des concentrations de l'alcool et de l'oxydant).

Les coefficients de température de ces réactions varient de 1,7 à 2,6. L'influence des différentes solutions-tampons décroît à mesure que l'on avance dans la série des alcools.

3° L'étude des aldéhydes (acétique, propylique, butylique) montre, en présence de bichromate, une réaction apparente bi-moléculaire caractéristique de la réaction d'oxydation proprement dite (dépendant des concentrations de l'aldéhyde et de l'oxydant). Le coefficient de température est voisin de 2.

4° Pour les alcools secondaires (isopropylique, isobutylique, isoamylique), on observe :

a) Une réaction monomoléculaire en milieu alcalin (carbonate et bicarbonate) (ne dépendant que de la concentration de l'alcool).

b) Une réaction bimoléculaire en milieu acide, caractéristique de la réaction d'oxydation proprement dite (dépendant des concentrations de l'alcool et de l'oxydant). Le coefficient de température est encore voisin de 2.

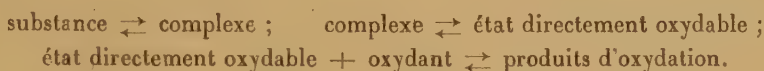
5° Les cétones étudiées (acétone, méthyl-éthyl-cétone, méthyl-propyl-cétone et dipropyl-cétone) montrent aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin une superposition de réactions ne dépendant que de la concentration de la cétone.

Pour l'acétone qui se montre très sensible à l'action de l'alcalinité, on peut montrer d'une façon certaine la relation existant entre le pH de la solution et la vitesse d'oxydation observée. Celle-ci est proportionnelle à la concentration présente des ions OH .

6° J'ai montré que ces différentes oxydations pouvaient se représenter par un même schéma :



La substance formant, avant l'oxydation, un complexe avec l'eau. Les différentes réactions observées dépendent des valeurs relatives des vitesses des équilibres :



Ce résultat est en accord avec les expériences spectrophotométriques de M. Victor Henry sur les aldéhydes, pour lesquels il a pu montrer l'existence d'un tel complexe.

7° J'avais pensé obtenir une méthode électrométrique des dosages du permanganate, permettant l'étude de la vitesse d'oxydation dans les conditions où le dosage chimique n'a plus de précision. On constate alors qu'en présence de matière organique, le potentiel ne dépend plus seulement de la concentration du permanganate, ce qui enlève toute valeur pratique à la méthode.

8° J'ai pu montrer qu'en milieu alcalin on pouvait déterminer par une méthode électrométrique précise la teneur d'une solution en ions cérique.

9° J'ai pu étudier par cette méthode l'oxydation de différents sucres (glucose, galactose, lactose, levulose, arabinose et montrer que pour les sucres aldéhydiques il y avait proportionnalité entre le potentiel d'oxydation et la vitesse apparente d'oxydation.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1

PREMIÈRE PARTIE

Etude de l'oxydabilité

I. — Conditions expérimentales et méthode de dosage	3
II. — Oxydation des alcools primaires	4
III. — Oxydation des aldéhydes	19
IV. — Oxydation des alcools secondaires	22
V. — Oxydation des cétones	27

DEUXIÈME PARTIE

I. — Détermination électrométrique de la teneur et une solution en ions MnO^4	37
Application à l'étude de certaines oxydations	40
II. — Détermination électrométrique de la teneur d'une solution en ions cériques	42
Application à l'étude de l'oxydation des sucres	46
Conclusions	50

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LA NOTION D'ACTIVITÉ DANS LA THÉORIE MODERNE DES SOLUTIONS

VU ET APPROUVÉ :

Paris le 23 Mars 1927

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris

Le Vice Président du Conseil de l'Université de Paris

S. CHARLETY.

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, 49, Boulevard Saint-Michel, Paris. — 834
Mars 1927.
